

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-270969

(43)Date of publication of application : 20.09.2002

(51)Int.Cl.

H01S 5/343

H01L 21/205

H01L 33/00

(21)Application number : 2001-063421

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 07.03.2001

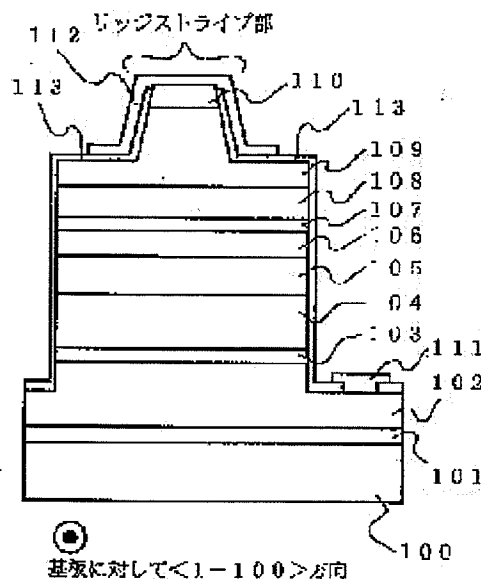
(72)Inventor : TAKAKURA TERUYOSHI  
TSUDA YUZO

(54) NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT AND OPTICAL DEVICE USING IT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nitride semiconductor light emitting element in which crystallinity and emission efficiency are enhanced by suppressing a crystal system separation and phase separation caused by adding As, P or Sb to an InGaN based well layer.

**SOLUTION:** The nitride semiconductor light emitting element comprises an emission layer 107 formed by combining a plurality of well layers and one or a plurality of barrier layers wherein the well layer is composed of a nitride represented by a formula  $\text{InAlGaN}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{PySbz}$  (where,  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $x+y+z > 0$ ). The compositional ratio of As, P or Sb added to the InGaN based well layer is set within a specified range and Al is added additionally thus suppressing the crystal system separation and phase separation.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-270969

(P2002-270969A)

(43) 公開日 平成14年9月20日 (2002.9.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 S 5/343	6 1 0	H 0 1 S 5/343 6 1 0	5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
33/00		33/00	C 5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2001-63421(P2001-63421)

(22) 出願日 平成13年3月7日 (2001.3.7)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 高倉 輝芳

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 津田 有三

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎

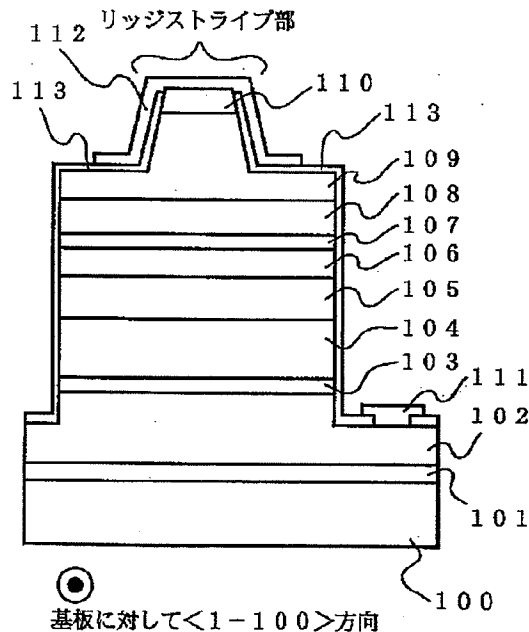
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体発光素子およびそれを用いた光学装置

(57) 【要約】

【課題】 InGa<sub>N</sub>系井戸層にAs、PまたはSbを含有させることによって生じる結晶系分離および相分離を抑制し、結晶性および発光効率の向上した窒化物半導体発光素子を提供する。

【解決手段】 複数の井戸層と1つまたは複数の障壁層とが組み合わされた発光層107を有する窒化物半導体発光素子が提供され、該素子において、井戸層は、式InAlGa<sub>N<sub>1-x-y-z</sub></sub>As<sub>x</sub>P<sub>y</sub>Sb<sub>z</sub> (式中、0 ≤ x ≤ 0.1、0 ≤ y ≤ 0.2、0 ≤ z ≤ 0.05、x+y+z > 0) で表される窒化物からなる。InGa<sub>N</sub>系井戸層に添加されるAs、PまたはSbの組成比を所定の範囲内とし、さらにAlを添加することにより、結晶系分離および相分離が抑制できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の井戸層と1つまたは複数の障壁層とが組み合わされた発光層を有する窒化物半導体発光素子であって、

前記井戸層が、式  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_v\text{Sb}_z$  (式中、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $x+y+z > 0$ ) で表される窒化物からなることを特徴とする、窒化物半導体発光素子。

【請求項2】 前記井戸層におけるAlの含有量が  $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  以上であることを特徴とする、請求項1

【請求項3】 前記井戸層が、式  $\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$  (式中、 $0 < a \leq 0.5$ 、 $0 < b \leq 0.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $x+y+z > 0$ ) で表される窒化物からなることを特徴とする、請求項1または2に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項4】 前記障壁層は、III族元素として少なくともGaを含みかつV族元素としてNのみを含む、III-V族化合物半導体からなるものであることを特徴とする、請求項1〜3のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項5】 前記障壁層は、III族元素として少なくともGaを含み、かつV族元素としてAs、PおよびSbよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素とNとを含む、III-V族化合物半導体からなるものであることを特徴とする、請求項1〜3のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項6】 前記井戸層におけるAs、PおよびSbの総含有量が  $10^{18}/\text{cm}^3$  以上であることを特徴とする、請求項1〜5のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項7】 前記発光層は、それに隣接する2つの層の間に存在し、前記2つの層の少なくともいずれかは、AlおよびNを含む窒化物からなることを特徴とする、請求項1〜6のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項8】 前記発光層を構成している前記井戸層の数が2以上10以下であることを特徴とする、請求項1〜7のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項9】 前記井戸層の厚みが0.4nm以上20nm以下であることを特徴とする、請求項1〜8のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項10】 前記障壁層の厚みが1nm以上20nm以下であることを特徴とする、請求項1〜9のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項11】 前記井戸層および/または前記障壁層に、Si、O、S、C、Ge、Zn、CdおよびMgよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が添加されていることを特徴とする、請求項1〜10のいずれか1

項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項12】 前記元素の添加量が  $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  であることを特徴とする、請求項11に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項13】 GaN基板を有し、前記GaN基板上に前記発光層が形成されていることを特徴とする、請求項1〜12のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項14】 請求項1〜13のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子を用いた光学装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化物半導体発光素子およびそれを用いた光学装置に関し、特に、多重量子井戸構造を有する発光効率の高い窒化物半導体発光素子およびそれを用いた半導体発光装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】青色に近い光を発する半導体レーザとして、InGaN活性層を有するものが開発されてきた。この半導体レーザにおいて、Inの量を増やせば発振波長を長波長側にシフトさせることができる。しかし、InGaN層は、もともと下地層との格子不整合が大きい。うえ、Inの組成比を高くすれば、層の結晶性が低下し、In含量が高い非発光の領域とIn含量が低い領域とができてしまい、発光効率が低下する。

【0003】特開平11-204880号公報は、そのような問題に対し、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}_z\text{As}_{1-x}$ からなる量子井戸活性層を有する半導体レーザを開示する。同公報によれば、従来のInGaN活性層にAsをわずかに含ませることにより、いわゆるボーイング効果により発振波長が長波長化され、また、InGaN活性層にAsをわずかに含ませることにより、GaN光導波層に対して格子不整合量を小さくすることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平11-204880号公報は、Asの添加量について、「Asをわずかに含ませる」としか記載しておらず、具体的にどれくらいの量でAsを添加すれば、所望の効果が得られるかについて何ら開示していない。実際、InGaNA s 結晶からなる量子井戸層を用いて発光素子を作製する場合、井戸層中のAs含量を高くすれば、N(窒素)の含有率の高い六方晶系領域とNの含有率の低い立方晶系領域ができやすくなる。(以後、同じ層にこのような結晶系の異なる領域が形成される現象を「結晶系分離」と呼ぶ。)また、結晶系分離を起こした窒化物半導体結晶中にInが含まれていると、In組成の高い領域とIn組成の低い領域ができやすくなる。(以後、同じ層にこのような組成の異なる領域が形成される現象を「相分離」と呼ぶ。)これらは、結晶性と発光効率の低下を招いてしまい、多重量子井戸構造の窒化物半

導体発光素子の作製を困難にする。このような結晶系分離および相分離は、Asだけでなく、PまたはSbを添加する場合にも生じる。

【0005】かくして本発明の目的は、InGa系井戸層にAs、PまたはSbを含有させることによって生じる上記問題を解決し、結晶系分離および相分離が抑制され、結晶性および発光効率の向上した窒化物半導体発光素子およびそれを用いた光学装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、窒化物半導体発光素子の多重量子井戸構造にInGa系窒化物半導体を使用する場合、As、PまたはSbの組成比を所定の範囲内とし、さらにAlを添加することにより、結晶系分離および相分離を抑制できることを見出した。

【0007】かくして本発明により、複数の井戸層と1つまたは複数の障壁層とが組み合わされた発光層を有する窒化物半導体発光素子が提供され、該素子は、井戸層が、式 $\text{In}_{1-x-y-z}\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $x + y + z > 0$ ）で表される窒化物からなることを特徴とする。

【0008】特に、本発明において、井戸層におけるAlの含有量は $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。また、本発明において、井戸層は、式 $\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$ （式中、 $0 < a \leq 0.5$ 、 $0 < b \leq 0.2$ 、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $x + y + z > 0$ ）で表される窒化物からなることが好ましい。本発明において、井戸層におけるAs、PおよびSbの総含有量（As、PまたはSbのいずれかが含有される場合は、その総含有量、As、PおよびSbの任意の組み合わせが含有される場合は、組み合わせた元素の総含有量）は $10^{18} / \text{cm}^3$ 以上とすることができる。

【0009】本発明において、障壁層は、III族元素として少なくともGaを含みかつV族元素としてNのみを含む、III-V族化合物半導体からなるものとする。または、障壁層は、III族元素として少なくともGaを含み、かつV族元素としてAs、PおよびSbよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素とNを含む、III-V族化合物半導体からなるものでもよい。

【0010】典型的に、本発明において発光層は、それに隣接する2つの層の間に存在する。これら2つの層の少なくともいずれかは、AlおよびNを含む窒化物からなることが好ましい。

【0011】本発明において、発光層を構成している井戸層の数は、2以上10以下であることが好ましく、井戸層の厚みは、0.4nm以上20nm以下であることが好ましい。また、障壁層の厚みは1nm以上20nm

以下であることが好ましい。

【0012】本発明の好ましい態様において、井戸層および／または障壁層には、Si、O、S、C、Ge、Zn、CdおよびMgよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が添加されている。そのような添加元素の含有量は、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ であることが好ましい。

【0013】本発明による素子は、GaN基板上に発光層が形成されているものとすることができる。

10 【0014】また本発明により、上記窒化物半導体発光素子を用いた光ピックアップ装置等の光学装置が提供される。

【0015】なお、本明細書において、「発光層」は、光を発する機能に直接関与する層であって、井戸層と障壁層から構成されているものと定義される。ここで、井戸層のバンドギャップエネルギー<障壁層のバンドギャップエネルギーの関係が成立しているものとする。典型的に、本発明において発光層の主となる結晶系は六方晶系である。

20 【0016】

【発明の実施の形態】（井戸層へのAl添加の作用効果）Asを含むInGa系結晶は、その成長過程において、Nの含有率の高い六方晶系とNの含有率の低い立方晶系（閃亜鉛鉱構造）に分離（結晶系分離）しやすい。また、V族元素であるNおよびAsとうまく結合できなかったInは、偏析しやすく、金属ドロップレット化しやすい。そのような偏析が起ると、In組成の高い領域と低い領域ができる相分離が起る。このことは、発光効率の低下と発光波長の半値幅の増大（色斑）の原因となる。結晶系分離および相分離の現象は、井戸層におけるAsの含有量が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上であるとき、特に顕著となる。

30

【0017】上述した結晶系分離および相分離は、InGaAs井戸層に限らず、InGaN井戸層およびInGaNP井戸層においても起るため、InGaN結晶中に、As、PおよびSbの少なくともいずれかのV族元素が井戸層に含有されることによって結晶系分離および相分離が起るものと考えられる。これには、III族原子であるInおよびGaと、V族原子であるNおよびAs、PまたはSbとの反応において、GaとAs、PまたはSbとの結合力が他の原子同士の結合力よりも極めて強いことと、Nの揮発性がAs、PまたはSbに比べて極めて高いこと（結晶からNが抜け出してしまふこと）が起因していると考えられる。したがって、これら結晶系分離と相分離を抑制するためには、Nを結晶中に効率良く取り込むことと、GaとAs、PまたはSbとの結合力を緩和することが肝要である。

40

【0018】本発明では、As、PおよびSbの少なくともいずれかを含有InGa系結晶にAlを含有させることにより、結晶系分離および相分離を抑制する。特

50

定的には、井戸層を  $\text{InAlGa}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $x+y+z > 0$ ) (式1) で表される窒化物の結晶で構成することにより結晶系分離および相分離を抑制する。Alは反応性が高く、Nを結晶中に効率良く取り込ませることができるため、式1で表される窒化物の結晶は、容易に成長させることができる。また、Alを含む窒化物は高温(たとえば1000℃)でも安定して存在する。反応性の高いIII族原子であるAlは、結晶からNが抜けるのを効果的に防止する。さらに、GaとAs、PまたはSbとの結合力をAlによって緩和できるため、窒化物半導体結晶中に効率良くInを取り込ませることができる。このことも、結晶系分離と相分離の抑制に繋がるものと考えられる。

【0019】本発明の井戸層は、As、PおよびSbの何れかの元素を少なくとも含有しているため、電子またはホールの有効質量を小さくすることができる。式1で表される窒化物は、典型的に、III族元素としてIn、AlおよびGaを含み、V族元素としてAs、PおよびSbの少なくともいずれかとNを含む、III-V族化合物半導体であり、そこにおいて、V族元素の総原子数に対する、As原子数の割合(原子百分率)は10%以下であり、P原子数の割合(原子百分率)は20%以下であり、Sb原子数の割合(原子百分率)は5%以下である。As原子数の割合が10%を超えると、Al添加によって結晶系分離および相分離を十分抑制することができなくなる。同様に、P原子数の割合およびSb原子数の割合がそれぞれ20%および5%を超えると、Al添加によって結晶系分離および相分離を十分抑制することができなくなる。式1で示される組成の窒化物を多重量子井戸構造に使用することによって、低消費電力、高出力および長寿命のレーザ等の発光素子を得ることができる。

【0020】(多重量子井戸構造について)多重量子井戸構造を形成する上で、井戸層に結晶系分離や相分離が生じてしまうと井戸層と接する障壁層との界面が荒れてしまい、その障壁層に接する次の層(例えば、井戸層)にも影響を及ぼしてしまう。このことにより、結晶性や発光強度が低下する。これに対し、本発明の井戸層は、多重量子井戸構造の発光素子の形成を容易にする。本発明によれば、上述したとおり、井戸層の結晶系分離や相分離を抑制することができ、したがって、井戸層と障壁層の界面が荒れず、井戸層を積層したとしても、結晶性が高いために発光強度の強い発光素子が得られる。

【0021】発光強度について、図14を見るとわかるように、1層のみの井戸層から構成される単一量子井戸構造に比べて、複数の井戸層(たとえば2層以上10層以下)で構成される多重量子井戸構造の方が発光強度が強いことがわかる。また、図5に、発光層(多重量子井戸構造)を構成している井戸層数とレーザ閾値電流密度

との関係を示す。図中の○印はサファイア基板を、●印はGaN基板を用いたときのレーザ閾値電流密度をそれぞれ表している。井戸層数が10層以下のとき、閾値電流密度が10kA/cm<sup>2</sup>以下になり、室温連続発振が可能である。発振閾値電流密度を更に低減するためには、2層以上5層以下が好ましかった。また、サファイア基板よりもGaN基板を用いたほうが、閾値電流密度が低くなる傾向が見られた。

【0022】このように、本発明によれば、 $\text{InAlGa}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $x+y+z > 0$ ) 井戸層を用いることによって、結晶系分離と相分離の割合の少ない井戸層を作製することができるため、井戸層と障壁層の界面が荒れず結晶性が向上し、多重量子井戸構造を容易に作製することができる。本発明で使用される発光層は、低消費電力、高出力および長寿命の発光素子をもたらすことができる。

【0023】(井戸層の好ましい組成および構成)まず、前述の結晶系分離がどの程度のAs、PまたはSbの添加量によって起こるのか調べた。その結果、InGaN結晶中にAs、PまたはSbを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 添加すると結晶系分離が起こり始め(結晶系分離の割合約2~3%程度)、原子百分率でV族元素全体におけるAs組成比が10%程度、P組成比が20%程度、Sb組成比が5%程度になると、結晶系分離は約23~25%程度になった。また、InGaN結晶中にAs、PまたはSbが添加され、結晶系分離の割合が3%程度になった結晶中にInが5%(III族元素全体に対するInの原子百分率)程度含有されていると、相分離が起こり始め(相分離の割合約1~2%程度)、その結晶系分離の割合が増えるにつれて、徐々に相分離の割合が増していった。結晶系分離が約23~25%程度になると相分離の割合は13~15%程度になる。ここで結晶系分離の割合および相分離の割合は、結晶の単位体積中、結晶系分離または相分離を起こしている部分(該当部分)とそうでない部分(平均組成比で構成されている部分)とを判別し、該単位体積に対する該当部分の割合として求められる。

【0024】図2は、 $\text{In}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{N}_{0.92}\text{P}_{0.08}$  井戸層にAlを添加することによって生じる、結晶系分離の割合とその発光素子の発光強度について示している。図2において、横軸はAlの添加量を、左縦軸は結晶系分離の割合(%)を、右縦軸は発光強度をそれぞれ示している。また、○印はAlの添加量と結晶系分離の割合との関係を、●印はAlの添加量と発光強度との関係をそれぞれ示している。図2における発光強度はAlが添加されていないときの発光強度を1として規格化されている。

【0025】図2を参照すると、結晶系分離の割合(%)は、Alの添加量が $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の辺りか

ら減少し始め、 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上になると3%以下になった。一方、発光強度は、同じく、 $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ の辺りから増加し始め、 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上になると約10倍程度になった。これらの関係から、結晶系分離と発光強度には相関関係があることがわかった。

【0026】図2は、 $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 結晶について述べたが、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{1-x-y-z}\text{As}_y\text{P}_z\text{Sb}_z$  ( $0 < a \leq 0.5$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $x+y+z > 0$ ) 結晶であれば、Alを添加することにより図2と同様の特性が得られた。一方、Alの組成比が20%を超えると結晶性が悪くなり、発光効率が低下する傾向が見られる。

【0027】結晶系分離と相分離との間には以下のような関係が見られる。 $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}_{0.92}\text{P}_{0.08}$ 井戸層において、Alの添加量が $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 未満では、結晶系分離は約7~9%程度生じていた。このとき、約4~5%程度の相分離が生じていた。またAlの添加量を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 程度添加することにより結晶系分離の割合が約3%程度生じ、相分離の割合は約1%程度であった。この相分離は、結晶系分離が生じた領域の結晶結合から取り残されたInが偏析するために生じる。したがって、結晶系分離と相分離には相関関係があるとわかる。そして、結晶系分離が起きるのをできる限り抑えることにより、結合に取り残されたInの割合が減り、相分離が生じるのを抑えることができることがわかる。

【0028】相分離において、In組成の高い領域は非発光になりやすく、発光効率の低下や半値幅の増大(色斑)の原因となる。したがって、井戸層における相分離の割合はできるだけ少なく(たとえば3%以下)に抑えることが望ましい。

【0029】以上のことを整理すると、発光強度の高い(発光効率の高い)多重量子井戸構造の井戸層を得るには、結晶系分離の割合が3%以下であり、相分離の割合が3%以下であることが望ましい。このような結晶系分離の割合および相分離の割合を得るためには、上述したように、Alの添加量を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上にすることがより効果的である。また、III族原子に対するAlの含有率が高いと結晶性が低下するため、Al組成比(III族原子の総数に対するAl原子数の百分率)は20%以下であることが好ましい。

【0030】したがって、本発明の好ましい態様において、井戸層は、 $\text{In}_x\text{Al}_b\text{Ga}_{1-x-b}\text{N}_{1-x-y-z}\text{As}_y\text{P}_z\text{Sb}_z$  (式2)で表される窒化物により構成することができ、ドーピングレベルの場合のAl添加量は、 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上であり、Alが組成比レベルで添加される場合、式中の組成比bについて、 $0 < b \leq 0.2$ である。また、式2中、 $0 < a \leq 0.5$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $x+y+z > 0$ である。さらに、井戸層の数は、上述のように

2以上10以下であることが好ましい。

【0031】本発明において、井戸層は、従来のInGaNAAs井戸層に比べて厚くしても、結晶系分離および相分離が起こりにくいため、その厚みを300nm程度までとすることができる。しかしながら、多重量子井戸効果を有する発光素子として考えた場合、有効な好ましい井戸層厚は0.4nm以上20nm以下である。井戸層厚が0.4nmを下回ると、量子井戸効果によるキャリアの閉じ込め準位が高くなりすぎて発光効率が低下するおそれがある。一方、井戸層厚が20nmよりも厚くなると、量子井戸効果が得られにくくなってくる。

【0032】(本発明における障壁層の構成)

$\text{In}_x\text{Al}_b\text{Ga}_{1-x-b}\text{N}_{1-x-y-z}\text{As}_y\text{P}_z\text{Sb}_z$  ( $0 < a \leq 0.5$ ,  $0 < b \leq 0.2$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $x+y+z > 0$ 、

ただし、Alの添加量は $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上である)井戸層に対し、最も好ましい障壁層は、As、PおよびSbを含まない窒化物半導体からなる障壁層である。なぜならば障壁層自体にAs、PおよびSbを含有しなければ結晶系分離を起こすことがないため、多重量子井戸構造の作製に支障をきたさないからである。

【0033】As、PおよびSbを含まない窒化物半導体として、例えば、InGaN、GaN、AlGaN、およびInAlGaNが挙げられる。これらのうち、障壁層に最も好ましい材料は、InGaNである。Inを含有させることによって障壁層の成長温度を井戸層のそれと同程度まで低くすることができ、結晶性を向上させることができるからである。ただし、InGaNのIn組成比(III族原子の総数に対するIn原子数の百分率)は15%以下であることが好ましい。In組成比が15%を超えると結晶性が悪くなり、発光効率が低下し得るためである。したがって、障壁層のより好ましい組成は、式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (式中、 $0 < x \leq 0.15$ )で表すことができる。

【0034】障壁層について、次に好ましい材料はGaNである。InおよびAlを含まないため、それらによる結晶性の悪化の心配が無いからである。しかしながら、成長温度を高くしなければ結晶性が悪くなるため、成長温度をできるだけ高くすることが肝要である。次に好ましい材料は、AlGaNである。これを用いる場合、高温で成長しなければ結晶性が悪くなるため、Alの組成比をできるだけ抑え(III族元素に対するAlの組成比が原子百分率で10%以下)、成長温度をできるだけ高く(ただし、900℃以下)することが望ましい。

【0035】InAlGaN障壁層は、Alが含まれているため高い成長温度でも安定して存在する。一般にAlを含む窒化物半導体結晶は高温(1000℃以上)で成長しなければ結晶性が低下するが、Inを含有させることにより、成長温度を井戸層と同じ程度まで下げるこ

10

20

30

40

50

とができる。しかしながら、Alは反応性が高いことから、As、PまたはSbが含有されていない場合、AlとNが結合しやすく、結合反応に取り残されたInが偏析して金属ドロップレット化してしまい相分離をもたらし得る。この相分離の割合が10%を超えると、障壁層としての機能に支障を来とし、発光効率の低下を招いてしまう。従ってInAlGaNを障壁層に用いるのはあまり好ましいとは言えない。しかしながら、InAlGaN結晶を障壁層に用いたい場合、III族原子に対するInおよびAlの各組成比をできるだけ小さくすることが望ましい。たとえば、III族原子の総数に対するAl組成比(原子百分率)は5%以下、Inの組成比(原子百分率)は5%以下であることが好ましい。すなわち、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ,  $0 < y \leq 0.05$ )を障壁層に用いることが好ましい。この組成比が満たされていれば相分離の割合を10%以下に抑えられる。

【0036】本発明において、As、PおよびSbの少なくとも何れかを含有する窒化物半導体を障壁層に使用してもよい。障壁層にあえてAs、PまたはSbを含有することに対し、利点は主に2つある。第一に、これらの元素を含有する障壁層は、井戸層とほぼ同一の温度で成長させることができるため、発光層の結晶性が良好になることである。第二に、As、PまたはSbを含有させることによって、屈折率を大きくすることができ、光の閉じ込め効率を向上させ、レーザ発振閾値電流密度の低減や光学特性の向上を図ることができる。As、P、Sbまたはそれらの組み合わせを含有する障壁層のための窒化物半導体には、例えば、InAlGaNA<sub>s</sub>、InAlGaNP、InAlGaNSb、InAlGaNA<sub>s</sub>P、InAlGaNA<sub>s</sub>PSb、AlGaNA<sub>s</sub>、AlGaNP、AlGaNSb、AlGaNA<sub>s</sub>P、AlGaNA<sub>s</sub>PSb、GaNA<sub>s</sub>、GaNP、GaNSb、GaNA<sub>s</sub>P、GaNA<sub>s</sub>PSb、InGaNA<sub>s</sub>、InGaNP、InGaNSb、InGaNA<sub>s</sub>P、InGaNA<sub>s</sub>PSbが挙げられる。

【0037】上記のうち障壁層に最も好ましい材料は、InAlGaNA<sub>s</sub>、InAlGaNP、InAlGaNSb、InAlGaNA<sub>s</sub>PまたはInAlGaNA<sub>s</sub>PSbである。本発明において、これらは、井戸層と同じ構成元素を有するため、井戸層と同じ成長温度で形成することができ、井戸層と同様の効果をもたらし得る。本発明において、障壁層におけるこれらの各構成元素の組成比は、井戸層と同様の範囲内とすることができる。

【0038】次に好ましい障壁層の材料は、AlGaNA<sub>s</sub>、AlGaNP、AlGaNSb、AlGaNA<sub>s</sub>PまたはAlGaNA<sub>s</sub>PSbである。これらは、As、PまたはSbを含有しているため、井戸層の同じ程度まで成長温度を下げるができる。また、結晶系分

離の割合は、Alを含有しているために約3%程度に抑えることができる。また、Inを含んでいないために相分離も起こらない。障壁層を構成するAlGaNA<sub>s</sub>、AlGaNP、AlGaNSb、AlGaNA<sub>s</sub>PまたはAlGaNA<sub>s</sub>PSbにおいて、Al、As、PおよびSbの各組成比は本発明の井戸層と同様とすることができる。

【0039】次に好ましい障壁層の材料は、GaNA<sub>s</sub>、GaNP、GaNSb、GaNA<sub>s</sub>PまたはGaNA<sub>s</sub>PSbである。GaN結晶は成長温度をできるだけ高くする必要があるが、As、PまたはSbを含有させることにより井戸層と同じ程度まで成長温度を下げるができる。しかしながら、Alを含まない窒化物半導体結晶にAs、PまたはSbを含有させると、上述したような結晶系分離が起こり得る。従って、As、PおよびSbの各組成比をできるだけ小さくすることが望ましい。As、PおよびSbの各組成比(V族原子の総数に対する当該原子の百分率)が、Asの場合5%以下、Pの場合10%以下、Sbの場合2%以下であれば、結晶系分離の割合を約12~14%程度にすることができる。障壁層における結晶系分離の割合が15%以下であれば、GaNA<sub>s</sub>結晶、GaNP結晶、GaNSb結晶、GaNA<sub>s</sub>P結晶またはGaNA<sub>s</sub>PSb結晶を障壁層に用いる場合でも、発光強度に殆ど影響をあたえずにすむ。障壁層が直接発光に寄与する層ではないため、結晶系分離の割合が15%以下であれば、障壁層としての機能に支障を来さないと考えられる。

【0040】次に好ましい障壁層材料は、InGaNA<sub>s</sub>、InGaNP、InGaNSb、InGaNA<sub>s</sub>PまたはInGaNA<sub>s</sub>PSbである。これらは、InおよびAs、PまたはSbを含有しているため、井戸層と同じ程度まで成長温度を下げるすることができる。しかしながら、これらはAlを含有していないため、結晶系分離を引き起こし得る。さらに、Inを含んでいるために相分離も引き起こし得る。そのため、In、As、PおよびSbの各組成比をできるだけ小さくすることが望ましい。III族原子の総数に対するIn組成比(原子百分率)が15%以下、V族原子の総数に対する組成比(原子百分率)がAsの場合5%以下、Pの場合10%以下、Sbの場合2%以下であれば、結晶系分離の割合を約12~14%程度、相分離の割合を約7~9%程度に抑えることができる。障壁層における結晶系分離の割合が15%以下、相分離の割合が10%以下であれば、InGaNA<sub>s</sub>結晶、InGaNP結晶、InGaNSb結晶、InGaNA<sub>s</sub>P結晶あるいはInGaNA<sub>s</sub>PSb結晶を障壁層に用いても、発光強度に殆ど影響を与えない。障壁層は直接発光に寄与する層ではないために、上記各組成比が満たされていれば、障壁層としての機能に支障を来さないと考えられる。

【0041】障壁層の厚みは、1nm以上20nm以下

が好ましい。障壁層が1nmより薄くても、また20nmより厚くても井戸層と障壁層の間の界面が荒れ始めるためである。障壁層の数は、井戸層の数に応じて設定することができる。

【0042】(発光層に隣接する層)典型的に、本発明による素子において、発光層には2つの窒化物半導体層が隣接する。それら2つの隣接する層のうち少なくとも一方はAlおよびNを含む窒化物半導体、たとえばAlGa<sub>1-x</sub>Nからなることが好ましい。典型的に、本発明による素子は、窒化物半導体結晶からなる基板、または窒化物半導体結晶膜が他の結晶材料上に成長させられた構造を有する基板と、該基板上に形成された、窒化物半導体からなるn型層およびp型層と、n型層とp型層との間に配置された発光層とを備える。その場合、発光層に隣接するn型層およびp型層の少なくとも一方が、AlおよびNを含む窒化物半導体、たとえばAlGa<sub>1-x</sub>Nからなることが好ましい。本発明において、そのようなAlを含む層を発光層に隣接させることにより、設計波長からのシフト量を小さく抑えることができ、あるいは、発光強度を高めることができる。

【0043】(発光素子用基板)一般的に、窒化物半導体の結晶は、Ga<sub>1-x</sub>N等の窒化物半導体、サファイア、6H-SiC、4H-SiC、3C-SiC、Si、スピネル(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)等の基板上に成長させることができる。特に、窒化物半導体、たとえばIn<sub>a</sub>Al<sub>b</sub>Ga<sub>c</sub>N(0≤a≤1, 0≤b≤1, 0≤c≤1, a+b+c=1)からなる基板を好ましく使用することができる。窒化物半導体レーザの場合、垂直横モードの単峰化のためにはクラッド層よりも屈折率の低い層が該クラッド層の外側に接している必要があり、AlGa<sub>1-x</sub>N基板を用いるのがより好ましい。また、六方晶系のIn<sub>a</sub>Al<sub>b</sub>Ga<sub>c</sub>N(0≤a≤1, 0≤b≤1, 0≤c≤1, a+b+c=1)基板において、窒素元素の約10%以下がAs、PおよびSbのいずれかの元素で置換されていても良い。さらに、基板には、Si、O、Cl、S、C、Ge、Zn、Cd、Mg、Be等がドーピングされていても良い。n型窒化物半導体基板を使用する場合、前記ドーピング元素のうち、Si、OまたはClが特に好ましい。

【0044】以下の実施例では、上記基板のうち、サファイア基板および窒化物半導体基板のようなC面({0001}面)を主表面に露出させる基板を使用している。しかし、基板主表面の面方位は、C面の他に、A面({11-20}面)、R面({1-102}面)、M面({1-100}面)であってもよい。また、主表面が上記面方位から2度以内のオフ角度を有する基板は、表面モフォロジーが良好であり、好ましく使用することができる。

【0045】(結晶成長法)窒化物半導体の結晶を成長させる方法として、有機金属気相成長法(MOCV

D)、分子線エビタキシー法(MBE)、ハイドライド気相成長法(HVPE)が一般的である。中でも、形成する窒化物半導体の結晶性や生産性を考慮すると、基板として、Ga<sub>1-x</sub>Nまたはサファイアを使用し、成長方法としてはMOCVD法を使用するのが最も一般的な方法である。

【0046】(実施例1)本発明により、図1に示すような窒化物半導体レーザダイオード素子が得られる。この素子は、C面(0001)サファイア基板100、低温Ga<sub>1-x</sub>Nバッファ層101、n型Ga<sub>1-x</sub>N層102、n型In<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラック防止層103、n型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層104、n型Ga<sub>1-x</sub>N光ガイド層105、発光層106、p型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N遮蔽層107、p型Ga<sub>1-x</sub>N光ガイド層108、p型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層109、p型Ga<sub>1-x</sub>Nコンタクト層110、n電極111、p電極112、およびSiO<sub>2</sub>誘電体膜113から構成されている。当該素子は、以下のよう

なプロセスにより製造される。  
【0047】まず、MOCVD装置に、サファイア基板100をセットし、V族原料のNH<sub>3</sub>(アンモニア)とIII族原料のTMGa(トリメチルガリウム)を用いて、550℃の成長温度で低温Ga<sub>1-x</sub>Nバッファ層101を25nm成長させる。次に、1050℃の成長温度で前記原料にSiH<sub>4</sub>(シラン)を加え、n型Ga<sub>1-x</sub>N層102(Si不純物濃度1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>)を3μmの厚みで形成する。続いて、成長温度を700℃から800℃程度に下げ、III族原料であるTMIn(トリメチルインジウム)の供給を行い、n型In<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラック防止層103を40nmの厚みで成長させる。再び、基板温度を1050℃に上げ、TMA1(トリメチルアルミニウム)のIII族原料を用いて、0.8μm厚のn型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層104(Si不純物濃度1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>)を成長させ、続いてn型Ga<sub>1-x</sub>N光ガイド層105(Si不純物濃度1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>)を0.1μmの厚みで成長させる。その後、基板温度を800℃に下げ、3周期の、厚さ4nmのたとえばIn<sub>0.05</sub>Al<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.93</sub>N<sub>0.98</sub>P<sub>0.02</sub>井戸層と厚さ6nmのたとえばIn<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N障壁層より構成される発光層(多重量子井戸構造)106を、障壁層/井戸層/障壁層/井戸層/障壁層/井戸層/障壁層の順序で成長させる。その際、障壁層と井戸層の両方にSiH<sub>4</sub>(Si不純物濃度は1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>)を添加する。

【0048】障壁層と井戸層、または井戸層と障壁層との間に、1秒以上180秒以内の成長中断を行っても良い。このことにより、各層の平坦性が向上し、発光半値幅が減少する。

【0049】井戸層の組成比は、目的とする発光素子の波長に応じて調整することができる。例えば、表1～表6にInAlGa<sub>1-x</sub>NAs混晶、表7～表12にInAl



GaNP混晶における発光波長とIn組成比との関係を示している。表1～表12に示す組成比付近で結晶成長を行えば、おおよその目的とする発光波長を得ることができる。InAlGaNSb結晶におけるSb組成比（V族原子の総数に対するSb原子の百分率）は、約5\*

\*%以内になるようにそれぞれの組成比を適正化することが好ましい。

【0050】

【表1】

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$ 混晶における、  
発光波長に対するAsの組成比(x)

A1 (b=0.01) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	—	—	—	—	—	—	—
	400nm	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—
	410nm	0.02	0.02	0.01	0.01	—	—	—
	470nm	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—
	520nm	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.01	—
	650nm	0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.02

【0051】

※ ※【表2】

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$ 混晶における、  
発光波長に対するAsの組成比(x)

A1 (b=0.02) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	—	—	—	—	—	—
	400nm	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—
	410nm	0.02	0.02	0.01	0.01	—	—	—
	470nm	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	—	—
	520nm	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.01	—
	650nm	0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.02

【0052】

★ ★【表3】

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$ 混晶における、  
発光波長に対するAsの組成比(x)

A1 (b=0.03) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	—	—	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.01	0.01	—	—	—	—
	410nm	0.02	0.02	0.01	0.01	—	—	—
	470nm	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	—	—
	520nm	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	—
	650nm	0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03

【0053】

【表4】

$\text{In}_x\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$  混晶における、  
発光波長に対するAsの組成比 (x)

A1 (b=0.05) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	0.01	—	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.02	0.01	0.01	—	—	—
	410nm	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—
	470nm	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	—	—
	520nm	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03	0.02	—
	650nm	0.08	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03

[0054]

※ ※ 【表5】

$\text{In}_x\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$  混晶における、  
発光波長に対するAsの組成比 (x)

A1 (b=0.1) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.02	0.01	0.01	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—
	410nm	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	—	—
	470nm	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01	—
	520nm	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.02	0.01
	650nm	0.08	0.08	0.08	0.07	0.06	0.05	0.03

[0055]

※ ※ 【表6】

$\text{In}_x\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$  混晶における、  
発光波長に対するAsの組成比 (x)

A1 (b=0.2) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	—	—
	400nm	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—
	410nm	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	—	—
	470nm	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.02	0.01
	520nm	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05	0.03	0.02
	650nm	0.09	0.09	0.09	0.08	0.07	0.06	0.04

[0056]

★ ★ 【表7】

$\text{In}_x\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

A1 (b=0.01) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	0.01	—	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.02	0.01	—	—	—	—
	410nm	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—	—
	470nm	0.06	0.05	0.05	0.04	0.02	—	—
	520nm	0.08	0.07	0.07	0.06	0.04	0.02	—
	650nm	0.12	0.12	0.11	0.10	0.08	0.06	0.04

[0057]

【表8】

$\text{In}_x\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

A1 (b=0.02) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	0.01	—	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—
	410nm	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—	—
	470nm	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03	—	—
	520nm	0.08	0.08	0.07	0.06	0.04	0.02	—
	650nm	0.12	0.12	0.11	0.10	0.08	0.06	0.04

【0058】

＊ ＊【表9】

$\text{In}_x\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

A1 (b=0.03) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	0.01	—	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—
	410nm	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—	—
	470nm	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03	—	—
	520nm	0.08	0.08	0.07	0.06	0.05	0.02	—
	650nm	0.12	0.12	0.11	0.10	0.08	0.06	0.04

【0059】

※ ※【表10】

$\text{In}_x\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

A1 (b=0.05) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.02	0.01	0.01	—	—	—	—
	400nm	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—	—
	410nm	0.03	0.03	0.03	0.02	—	—	—
	470nm	0.06	0.06	0.06	0.05	0.03	0.01	—
	520nm	0.08	0.08	0.08	0.07	0.05	0.03	0.01
	650nm	0.13	0.12	0.12	0.11	0.09	0.06	0.04

【0060】

★ ★【表11】

$\text{In}_x\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

A1 (b=0.1) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—
	400nm	0.04	0.03	0.03	0.02	—	—	—
	410nm	0.04	0.04	0.04	0.03	0.01	—	—
	470nm	0.07	0.07	0.07	0.06	0.04	0.02	—
	520nm	0.09	0.09	0.09	0.08	0.06	0.04	0.02
	650nm	0.14	0.13	0.13	0.12	0.10	0.07	0.05

【0061】

【表12】

$\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}_y\text{P}_z$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

A1 (b=0.2) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.04	0.04	0.04	0.03	0.01	—	—
	400nm	0.06	0.05	0.05	0.04	0.02	—	—
	410nm	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03	0.01	—
	470nm	0.09	0.09	0.08	0.08	0.06	0.03	0.02
	520nm	0.12	0.11	0.11	0.10	0.08	0.05	0.04
	650nm	0.16	0.16	0.15	0.14	0.12	0.09	0.07

【0062】発光層106を形成した後、基板温度を再び1050℃まで昇温して、厚み20nmのp型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 遮蔽層107、厚み0.1μmのp型Ga<sub>0.9</sub>N光ガイド層108、厚み0.5μmのp型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ クラッド層109、および厚み0.1μmのp型Ga<sub>0.9</sub>Nコンタクト層110を成長させる。p型用不純物としてMg (Mg源としてEtCP<sub>2</sub>Mg (ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム) を使用) を $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3 \sim 2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の濃度で添加する。

【0063】p型Ga<sub>0.9</sub>Nコンタクト層110のp型不純物濃度は、p型電極112の形成位置に近づくにしたがって高くなるようにした方が好ましい。このことによりp電極形成によるコンタクト抵抗が低減する。また、p型不純物であるMgの活性化を妨げるp型層中の残留水素を除去するために、p型層の成長中に微量の酸素を混入させてもよい。

【0064】この様なp型Ga<sub>0.9</sub>Nコンタクト層110の成長後、MOCVD装置のリアクター内を全窒素キャリアガスとNH<sub>3</sub>に変えて、60℃/分で温度を低下させる。基板温度が800℃に達した時点で、NH<sub>3</sub>の供給を停止して、5分間、前記基板温度で待機してから、室温まで低下させる。基板の保持温度は650℃から900℃の間が好ましく、待機時間は、3分以上10分以下が好ましい。また、降下温度の到達速度は、30℃/分以上が好ましい。

【0065】このようにして作製される成長膜をラマン測定によって評価した結果、前記手法により、従来の窒化物半導体で利用されているp型化アニールを行わなくとも、成長後すでにp型化の特性を示していた。また、p電極形成によるコンタクト抵抗も低減していた。

【0066】次に、MOCVD装置から取り出したエピタキシャル成長層を有するウェハに対し、以下のようなプロセスを行い、レーザダイオード素子を得る。まず、反応性イオンエッチング装置を用いてn型Ga<sub>0.9</sub>N層102を部分的に露出させ、Ti/Alの順序で露出部分にn電極111を形成する。このようなn電極材料の他に、Ti/Mo、Hf/Al等を用いてもよい。p電極部分には、サファイア基板の<1-100>方向に沿ってストライプ状にエッチングを行い、次いで必要な場所

にSiO<sub>2</sub>誘電体膜113を蒸着する。そして、p型Ga<sub>0.9</sub>Nコンタクト層110が露出する部分に、Pd/Auの順序で蒸着を行い、2μm幅のリッジストライプ形状のp電極112を形成する。上記p電極材料の他に、Ni/Au、Pd/Mo/Auを用いても良い。最後に、へき開あるいはドライエッチングを用いて、共振器長500μmのファブリ・ペロー共振器を作製する。共振器長は一般に300μmから1000μmが好ましい。該共振器のミラー端面は、サファイア基板のM面が端面になるように形成する(図3参照)。たとえば、へき開およびレーザ素子のチップ分割は、図3に示す破線に沿って基板側からスクライバーで行う。このことにより、端面の急峻性やスクライブによる削りカスがエピタキシャル成長面に付着しないため歩留まりが良い。上記レーザ共振器の帰還手法以外に、一般に知られているDFB (Distributed Feedback)、DBR (Distributed Bragg Reflector) を用いても構わない。ファブリ・ペロー共振器のミラー端面を形成後、該ミラー端面に70%の反射率を有するSiO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>の誘電体膜を交互に蒸着し、誘電体多層反射膜を形成する。この誘電体材料以外に、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を誘電多層反射膜として用いても良い。

【0067】上記プロセスにおいて、反応性イオンエッチングを用いてn型Ga<sub>0.9</sub>N層102を露出させるのは、サファイア基板100が電気絶縁性であるためである。従って、Ga<sub>0.9</sub>N基板またはSiC基板のような導電性を有する基板を使用する場合は、n型Ga<sub>0.9</sub>N層102を露出させる工程は必要なく、直接、基板の裏面にn電極を形成して良い。

【0068】次に、上記プロセスにより得られたレーザダイオードチップは、以下のプロセスによりパッケージに実装することができる。上記発光層を用いたレーザダイオードの特性を活かし、高密度記録用光ディスクに適した青紫色(410nm波長)高出力(50mW)レーザとして用いる場合、サファイア基板は熱伝導率が低いので、放熱対策に注意を払わなければならない。したがって、例えば、Inハンダ材を用いて、Junction downでパッケージ本体にレーザダイオードチップを接続すると好ましい。あるいは、直接パッケージ本体やヒートシ

ンク部にレーザダイオードチップを取り付けるのではなく、Si、AlN、ダイヤモンド、Mo、CuW、BN等のサブマウントを介して接続しても良い。

【0069】一方、サファイア基板のかわりに、熱伝導率の高いSiC基板、窒化物半導体基板（例えばGaN基板）、あるいはGaN厚膜基板（たとえば、図4に示す基板800から種基板801を研削により除去したもの）の上に、上述の発光層を有する窒化物半導体レーザダイオードを作製する場合、例えば、Inはんだ材を用いて、レーザダイオードチップをJunction upでパッケージ本体に接続すると好ましい。あるいは、直接パッケージ本体やヒートシンク部に取り付けるとはならず、Si、AlN、ダイヤモンド、Mo、CuW、BN等のサブマウントを介して接続させても良い。

【0070】以上により、発光層を構成している井戸層に、As、PまたはSbを含みかつInとAlを含む窒化物半導体を用いたレーザダイオードが作製される。

【0071】（発光層の不純物の添加について）実施例1では、井戸層と障壁層の両方に不純物としてSi（原料：SiH<sub>4</sub>）を添加したが、片方の層のみに添加しても良いし、両層ともに添加しなくてもレーザ発振は可能であった。しかしながら、フォトルミネッセンス（PL）測定によれば、発光層中（障壁層と井戸層の両方）にSiを供給した方が、供給しない場合より、PL発光強度が約1.2倍から1.4倍程度強かった。このことから、発光ダイオードにおいては、発光層中にSi等の不純物を添加した方が好ましい。InAlGaN、InAlGaNP、InAlGaNSb、混晶系によって構成される井戸層では、As、PおよびSbを全く含有していないInGaN結晶に比べて、Inによる局在準位が形成されにくいため、発光強度が井戸層の結晶性に強く依存するものと考えられる。したがって、Si等の不純物を発光層に添加することによって発光層の結晶性を向上させることができるため、不純物の添加により発光強度を高めることができる。Siのかわりに、O、S、C、Ge、Zn、CdあるいはMgを添加しても同様の効果が得られる。また、発光層に添加する不純物の量は、約 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 程度が好ましい。不純物量が $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ より少ないと結晶性が向上されにくい。一方、不純物が $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ よりも多くなると、不純物を添加したことによる結晶欠陥が増大し、返って結晶性が低下し得る。一般に、レーザダイオードの場合、障壁層のみに不純物を添加する変調ドーピングを行うと、井戸層内でのキャリア吸収がないために閾値電流密度の低下につながるが、むしろ本発明の井戸層においては、不純物を添加した方がレーザの閾値が低かった。サファイア基板上に結晶成長を行う場合、結晶欠陥が多く（貫通転位密度約 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ ）、井戸層内でのキャリア吸収を考慮するよりも、不純物を添加して結晶性を向上させた方がレーザ閾値電流密度に有効であった

と考えられる。

【0072】（AlGaN遮蔽層について）図1に示すAlGaN遮蔽層107は、発光層とp型層との間において、発光層に接するように設けられる。遮蔽層上に形成されるp型層は、レーザダイオードの場合、たとえばp型光ガイド層であり、発光ダイオードの場合は、たとえばp型クラッド層あるいはp型コンタクト層である。PL測定によれば、該遮蔽層が無い場合と有る場合とでは、遮蔽層が有る場合の方が、設計波長からのシフト量が小さく、PL発光強度も強かった。これは、発光層に接する様にAlを含有する遮蔽層を設けたことにより、発光層中に生じたわずかな結晶系分離と相分離がp型層へ伝播するのが防止されるためだと考えられる。特に、発光層が井戸層／障壁層／井戸層・・・／障壁層／井戸層（図6参照）の構造を有する場合、上記遮蔽層の効果が顕著に見られた。以上のことから、遮蔽層の構成要素として少なくともAlが含有されていることが肝要である。また遮蔽層をp層側に設ける場合、遮蔽層の極性はp型が好ましい。これは、遮蔽層がp型でない、発光層でキャリアのpn接合位置がずれてしまい、発光効率が低下するためである。一方、n型AlGaN遮蔽層を、発光層とn型層との間に、発光層に接する様に設けても良い。n型遮蔽層に接するn型層は、レーザダイオードの場合、たとえばn型光ガイド層であり、発光ダイオードの場合、n型クラッド層あるいはn型コンタクト層である。n型AlGaN遮蔽層の効果は、p型AlGaN遮蔽層のそれとほぼ同じである。

【0073】（発光層のバンドギャップ構造について）図6～図10に発光層のバンドギャップ構造の具体例をそれぞれ示す。光ガイド層と障壁層が同一の窒化物半導体材料で構成される場合、それらのバンドギャップエネルギーおよび屈折率は同じになる。そのようなバンドギャップ構造は図10に示される。そのような場合、サブバンドによる多重量子井戸効果を得にくく、レーザダイオードの場合は利得の減少（閾値電流密度の増加）、発光ダイオードの場合は発光波長の半値幅の増加（色斑の原因）を招き、あまり好ましくない。そこで、図6～図9に示すように、障壁層のバンドギャップエネルギーを光ガイド層のそれより小さくすることにより、図10の場合と比べてサブバンドによる多重量子井戸効果が得やすくなり、かつ光ガイド層よりも屈折率が大きくなる。したがって、光閉じ込め効率が上がり、垂直横モードの特性（単峰化）が良くなる。特に、障壁層中にAs、P、Sbを含有していると屈折率が大きくなる傾向に有るため、そのようなバンドギャップの構成は好ましい。【0074】光ガイド層のバンドギャップエネルギーよりも障壁層のそれを小さくする発光層の構成は、図6と図7に示すように2種類ある。即ち、発光層が、井戸層で始まり井戸層で終わる構成と、障壁層で始まり障壁層で終わる構成である。また、上記と同様に、遮蔽層がな

い場合の発光層の構成は、図8および図9に示す通りである。

【0075】（実施例2）発光層の井戸層と障壁層を構成する窒化物半導体材料の組み合わせは、下記の表のと\*

		井戸層		
		InAlGaAs	InAlGaNP	InAlGaNSb
障壁層	GaN	○	○	○
	GaNAs	○	○	○
	GaNP	○	○	○
	GaNSb	○	○	○
	InGaN	○	○	○
	InGaAs	○	○	○
	InGaNP	○	○	○
	InGaNSb	○	○	○
	AlGaN	○	○	○
	AlGaAs	○	○	○
	AlGaNP	○	○	○
	AlGaNSb	○	○	○
	InAlGaAs	△	△	△
	InAlGaNP	○	○	○
	InAlGaNSb	○	○	○
	InAlGaNSb	○	○	○

○…本発明において、好ましい構成

△…本発明において、あまり好ましくない構成

【0077】表13中、○印は、好ましい井戸層と障壁層の窒化物半導体材料の組み合わせを示している。一方、△印は○印と比べてあまり好ましくない井戸層と障壁層との組み合わせを示している（その理由については、前述の「障壁層について」の項を参照）。また、表中に記載している井戸層は5元系であるが、 $\text{In}_{1-x-y-z}\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}_z\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $x+y+z > 0$ ) による混晶であっても良い。

【0078】発光層を構成している井戸層の層数、障壁層厚、井戸層厚および発光層中の不純物濃度等、発光層に関する条件は、実施例1と同様である。

【0079】（実施例3）本実施例の構成を図11に示す。実施例1と同様の構成において、サファイア基板の代わりにn型GaN基板700（{0001}面）を用いている。

【0080】GaN基板を用いた場合、低温GaNバッファ層101を形成せずに、n型GaN層102を直接GaN基板上に成長させても良い。しかしながら、結晶性や表面モフォロジーがあまり好ましくないGaN基板を使用する場合、それらの改善のために低温GaNバッファ層101を挿入した方が好ましい。

【0081】本実施例では、n型のGaN基板700を用いているため、n電極111はGaN基板の裏面からとることができる。また、GaN基板はへき開端面が非常に急峻であるため、ミラー損失が低く、へき開による共振器長300μmのファブリ・ペロー共振器を作製した。共振器長は一般に300μmから1000μmが好ましい。該共振器のミラー端面は、GaN基板の{1100}面が端面になるように形成している。へき開およびレーザ素子のチップ分割は、図3に示す破線に沿って基板側からスクライバーで行っている。このことによ

\*おりである。その他の構成は、実施例1と同様である。

【0076】

【表13】

り、端面の急峻性やスクライブによる削りカスがエピタキシャル成長表面に付着しないため歩留まりが良い。前記レーザ共振器の帰還手法以外に、一般に知られているDFB（Distributed Feedback）、DBR（Distributed Bragg Reflector）を用いても構わない。ファブリ・ペロー共振器のミラー端面を形成後、該ミラー端面に70%の反射率を有する $\text{SiO}_2$ と $\text{TiO}_2$ の誘電体膜を交互に蒸着し、誘電体多層反射膜を形成する。前記誘電体材料以外に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を誘電多層反射膜として用いても良い。

【0082】サファイア基板の代わりにGaN基板を用いたことにより、エピタキシャル成長層中にクラックを発生させることなく、n型AlGaNクラッド層とp型AlGaNクラッド層厚を厚くすることができる。好ましくは、AlGaNクラッド層厚は0.8μm～1.0μmである。このことにより、垂直横モードの単峰化と光閉じ込め効率が増し、レーザの光学特性の向上とレーザ閾値電流密度の低減が図れる。また、発光層の性能は、上述したように、井戸層の結晶性（結晶欠陥）に強く依存するため、GaN基板を用いると、発光層中の結晶欠陥密度（例えば貫通転位密度）が低減し、レーザ発振閾値電流密度は、サファイア基板を使用する実施例1に比べて、10%から20%低減する（図5参照）。

【0083】本実施例において、発光層を構成している井戸層の層数、障壁層厚、井戸層厚および発光層中の不純物濃度等、発光層に関する条件は、実施例1と同様であり、発光層の窒化物半導体材料については実施例2と同様である。ただし、発光層中の不純物濃度については、障壁層中のみに不純物を添加する変調ドープ、もしくは、井戸層に $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以下の不純物濃度を添加することによって、レーザ閾値電流密度が低減した。これは、上述したように、発光層の結晶性がサファ

イア基板を使用する場合に比べて向上したためである。

【0084】(実施例4)本実施例は、図1に示す実施例1のサファイア基板100を図4に示すような構造の基板800に置き換えた以外は、実施例1または実施例2と同様である。図4に示す基板800は、種基板801、低温バッファ層802、n型Ga<sub>1-x</sub>N膜803、誘電体膜804、およびn型Ga<sub>1-x</sub>N厚膜805から構成されている。このような基板は以下に示すプロセスにより製造される。

【0085】まず、MOCVD法で種基板801上に低温バッファ層802を550℃で積層する。次に、1050℃の成長温度でSiをドーピングしながら、1μmからなるn型Ga<sub>1-x</sub>N膜803を作製する。n型Ga<sub>1-x</sub>N膜803を作製後、MOCVD装置から、基板を取りだし、スパッター法、CVD法またはEB蒸着法を用いて誘電体膜804を100nm形成し、リソグラフィ技術で、誘電体膜804を周期的なストライプ状パターンに加工する。ストライプ状パターンの形成においては、n型Ga<sub>1-x</sub>N膜803に対して<1-100>方向に伸びるストライプを形成し、この方向に対して垂直方向である<11-20>方向にストライプ幅5μm、ピッチ10μmの周期的ストライプ状パターンを形成した。続いて、ストライプ形状に加工した誘電体膜804の付いた基板をHVPE装置中にセットし、成長温度1100℃、Si濃度 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、厚さ350μmのn型Ga<sub>1-x</sub>N厚膜805を積層する。上記製造方法によってn型Ga<sub>1-x</sub>N厚膜805を形成後、基板をHVPE装置から取り出し、実施例1(図1)と同様のレーザダイオードを作製する。ただし、レーザダイオードのリッジストライプ部分が図4に示すライン810およびライン811上に位置しないようにして作製する。これは、貫通転位密度(結晶欠陥)の少ない部分にレーザ素子を作製するためである。このようにして作製されたレーザダイオードの特性は実施例3と同様である。

【0086】また、基板800から研磨機で種基板801を剥ぎ取り、得られる基板上にレーザダイオードを作製しても良い。この場合、得られる基板は、低温バッファ層802～n型Ga<sub>1-x</sub>N厚膜805を含む。また、低温バッファ層802以下の層を全て研磨機で剥ぎ取って、得られる基板上にレーザダイオードを作製しても良い。この場合、基板はn型Ga<sub>1-x</sub>N膜803～n型Ga<sub>1-x</sub>N厚膜805を含む。さらに、誘電体膜804以下の層を全て研磨機で剥ぎ取って、得られる基板上にレーザダイオードを作製しても良い。この場合、基板はn型Ga<sub>1-x</sub>N厚膜805の部分からなる。種基板801や上述したような部分を剥ぎ取る場合、実施例3と同様に基板の裏面からn電極111をとることができる。また、種基板801はレーザダイオードを作製後に剥ぎ取ってもよい。

【0087】上記基板800の製造において、種基板801には、C面サファイア、M面サファイア、A面サフ

ファイア、R面サファイア、GaAs、ZnO、MgO、スピネル、Ge、Si、6H-SiC種基板、4H-SiC種基板、3C-SiC種基板の何れかを用いることができる。低温バッファ層802は、450℃から600℃の成長温度で形成した低温Ga<sub>1-x</sub>Nバッファ層、低温Al<sub>1-x</sub>Nバッファ層、低温Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nバッファ層(0<x<1)、低温In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>Nバッファ層(0<y≤1)の何れかとする。n型Ga<sub>1-x</sub>N膜803のかわりに、n型Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N膜(0<z<1)を使用してもよい。誘電体膜804は、SiO<sub>2</sub>膜、SiN<sub>x</sub>膜、TiO<sub>2</sub>膜、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の何れかとする。また、誘電体膜のかわりに、タングステンやモリブデン等の金属膜を使用してもよいし、誘電体膜の部分に空洞にしてもよい。n型Ga<sub>1-x</sub>N厚膜805のかわりに、n型Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N厚膜(0<w≤1)を使用してもよく、その厚膜は20μm以上あれば良い。

【0088】(実施例5)実施例1において光ガイド層は、n型層、p型層ともにGa<sub>1-x</sub>N層で構成されているが、このGa<sub>1-x</sub>N層の窒素原子をAs、P、Sbの何れかの元素で置換しても良い。本実施例では、Ga<sub>1-x-y-z</sub>As<sub>x</sub>P<sub>y</sub>Sb<sub>z</sub>(0≤x≤0.075、0≤y≤0.1、0≤z≤0.025、x+y+z≠0)からなる光ガイド層を使用する。他の構造は実施例1と同様である。

【0089】従来のAlGa<sub>1-x</sub>Nクラッド層/Ga<sub>1-x</sub>N光ガイド層では、たとえクラッド層のAl組成を増したとしても互いの層の屈折率差が小さく、逆に格子不整合が増してしまい、クラックの発生や結晶性の低下を招いてしまう。一方、AlGa<sub>1-x</sub>Nクラッド層と上記Ga<sub>1-x-y-z</sub>As<sub>x</sub>P<sub>y</sub>Sb<sub>z</sub>光ガイド層の場合、As、PまたはSbの非常に大きなボウイング効果のため、AlGa<sub>1-x</sub>Nクラッド層/Ga<sub>1-x</sub>N光ガイド層に比べて、僅かな格子不整合で、エネルギーギャップ差が大きくなると同時に、屈折率差も大きくなる。このことにより窒化物半導体レーザダイオードのレーザ光を効率良く閉じ込めることができ、垂直横モード特性(単峰化)が向上する。

【0090】このGa<sub>1-x-y-z</sub>As<sub>x</sub>P<sub>y</sub>Sb<sub>z</sub>(0≤x≤0.075、0≤y≤0.1、0≤z≤0.025、x+y+z≠0)光ガイド層の各組成比x、y、zは、そのエネルギーギャップが障壁層のエネルギーギャップ以上になるように、調整すれば良い。例えば、青紫色レーザ(410nm)のGa<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>光ガイド層の場合、Asの組成比xは0.015以下、Ga<sub>1-x-y</sub>P<sub>y</sub>光ガイド層の場合、Pの組成比yは0.025以下、Ga<sub>1-x-z</sub>Sb<sub>z</sub>光ガイド層の場合、Sbの組成比zは0.01以下が好ましい。

【0091】(実施例6)本実施例による窒化物半導体発光ダイオード素子を図12および図13に示す。図12は断面図、図13は上面図である。図12に示すとおり、当該素子は、C面(0001)サファイア基板90

0、低温Ga<sub>0.99</sub>Nバッファ層901（膜厚30nm）、n型Ga<sub>0.99</sub>N層902（膜厚3μm、Si不純物濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ）、n型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N隔離層兼クラッド層903（膜厚20nm、Si不純物濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ）、発光層904、p型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N遮蔽層兼クラッド層905（膜厚20nm、Mg不純物濃度 $6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ）、p型Ga<sub>0.99</sub>Nコンタクト層906（膜厚200nm、Mg不純物濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ）、透光性p電極907、パッド電極908、n電極909、および誘電体膜910から構成されている。

【0092】上記発光ダイオードの構成のうち、n型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N遮蔽層兼クラッド層903は無くても構わない。透光性p電極907は、NiもしくはPdで構成され、パッド電極908はAuで、n電極909はTi/Al、Hf/Au、Ti/Mo、またはHf/Alで構成されている。本実施例の発光層は、井戸層と障壁層にそれぞれSiH<sub>4</sub>（Si不純物濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ）を添加している。

【0093】なお、発光層を構成している井戸層および障壁層の窒化物半導体材料については、実施例2と同様である。また、サファイア基板900の代わりに、Ga<sub>0.99</sub>N基板を用いた場合は実施例3と同様の効果が、図4に示す基板を用いた場合は実施例4と同様の効果が得られる。導電性のGa<sub>0.99</sub>N基板を使用する場合、図13に示すように片面側からpとnの両電極を取らずに、Ga<sub>0.99</sub>N基板の裏面側からn電極を、エピ表面側から透光性p電極をとることができる。本実施例において、発光層を構成している障壁層厚、井戸層厚および不純物濃度等、発光層に関する条件や結晶成長方法については、実施例1と同様である。

【0094】発光ダイオードの発光層を構成している井戸層数と発光強度の関係について図14に示す。図14中の発光ダイオードの発光強度は、従来のInGa<sub>0.99</sub>N井戸層を用いたときの発光強度を1として規格化している（破線）。また、図中の○印はサファイア基板を、●印はGa<sub>0.99</sub>N基板を、それぞれ用いたときの発光強度について示している。この図から発光ダイオードにおける好ましい井戸層の数は、2層以上10層以下である。また、サファイア基板よりもGa<sub>0.99</sub>N基板を用いることによって発光強度が向上することがわかる。

【0095】（実施例7）本実施例により、窒化物半導体スーパーリミネッセントダイオード素子が提供される。該素子について、結晶成長方法およびその構成は実施例1と同様である（図1参照）。一方、発光層を構成している井戸層および障壁層の窒化物半導体材料については、実施例2と同様である。また、サファイア基板900の代わりにGa<sub>0.99</sub>N基板を用いた場合は実施例3と同様の効果が、図4に示す基板を用いた場合は実施例4と同様の効果が得られる。また、発光層を構成している障壁層厚、井戸層厚および不純物濃度等、発光層に関する

条件や結晶成長方法は、実施例1と同様である。また、スーパーリミネッセントダイオードの発光層を構成している井戸層数と発光強度の関係については実施例6と同様である。

【0096】（実施例8）本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層にC不純物を $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 添加した以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0097】（実施例9）本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層にMg不純物を $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 添加した以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0098】（実施例10）本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、5周期のIn<sub>0.05</sub>Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.85</sub>N<sub>0.95</sub>P<sub>0.02</sub>井戸層（2nm）/Al<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層（4nm）である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0099】（実施例11）本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、10周期のIn<sub>0.05</sub>Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.85</sub>N<sub>0.95</sub>As<sub>0.01</sub>井戸層（0.4nm）/Ga<sub>0.99</sub>N障壁層（1nm）である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0100】（実施例12）本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、3周期のIn<sub>0.02</sub>Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.6</sub>N<sub>0.98</sub>P<sub>0.01</sub>井戸層（6nm）/Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.99</sub>As<sub>0.01</sub>障壁層（6nm）である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0101】（実施例13）本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、4周期のIn<sub>0.02</sub>Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.6</sub>N<sub>0.98</sub>As<sub>0.01</sub>井戸層（4nm）/Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.99</sub>P<sub>0.01</sub>障壁層（10nm）である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0102】（実施例14）本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、2周期のIn<sub>0.05</sub>Al<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.92</sub>N<sub>0.98</sub>P<sub>0.02</sub>井戸層（18nm）/In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N障壁層（20nm）である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0103】（実施例15）本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、6周期のIn<sub>0.1</sub>Al<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.85</sub>N<sub>0.99</sub>As<sub>0.01</sub>井戸層（4nm）/Ga<sub>0.99</sub>N障壁層（3nm）である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0104】（実施例16）本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、4周期のIn<sub>0.1</sub>Al<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.85</sub>N<sub>0.99</sub>P<sub>0.02</sub>井戸層（6nm）/In<sub>0.05</sub>Al<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.99</sub>P<sub>0.01</sub>障壁層（3nm）である



以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0105】(実施例17)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、5周期の $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.8}\text{N}_{0.99}\text{As}_{0.01}$ 井戸層(4nm)/ $\text{GaN}_{0.99}\text{As}_{0.01}$ 障壁層(10nm)である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0106】(実施例18)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、6周期の $\text{In}_{0.02}\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.98}\text{As}_{0.02}$ 井戸層(4nm)/ $\text{GaN}_{0.99}\text{As}_{0.01}$ 障壁層(4nm)である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0107】(実施例19)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、3周期の $\text{In}_{0.03}\text{Al}_{0.97}\text{Ga}_{0.94}\text{N}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$ 井戸層(5nm)/ $\text{GaN}_{0.99}\text{As}_{0.01}$ 障壁層(5nm)である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0108】(実施例20)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、4周期の $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.77}\text{N}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ 井戸層(4nm)/ $\text{In}_{0.02}\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.98}\text{As}_{0.02}$ 障壁層(8nm)である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0109】(実施例21)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、3周期の $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.75}\text{N}_{0.98}\text{As}_{0.02}$ 井戸層(15nm)/ $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}_{0.98}\text{As}_{0.02}$ 障壁層(10nm)である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0110】(実施例22)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、3周期の $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.8}\text{N}_{0.94}\text{P}_{0.06}$ 井戸層(5nm)/ $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$ 障壁層(5nm)である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0111】(実施例23)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、2周期の $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.87}\text{N}_{0.96}\text{As}_{0.04}$ 井戸層(6nm)/ $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ 障壁層(6nm)である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0112】(実施例24)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、4周期の $\text{In}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.5}\text{N}_{0.98}\text{As}_{0.02}$ 井戸層(10nm)/ $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{N}_{0.95}\text{P}_{0.05}$ 障壁層(4nm)である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0113】(実施例25)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、4周期の $\text{In}_{0.3}\text{Al}_{0.1}$

$0.05\text{Ga}_{0.8}\text{N}_{0.94}\text{P}_{0.06}$ 井戸層(10nm)/ $\text{GaN}_{0.99}\text{As}_{0.01}$ 障壁層(15nm)である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0114】(実施例26)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、3周期の $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.78}\text{N}_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 井戸層(20nm)/ $\text{GaN}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 障壁層(20nm)である以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。

【0115】(実施例27)本実施例では、発光層を構成している井戸層と障壁層が、2周期の $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{N}_{0.99}\text{P}_{0.01}$ 井戸層(5nm)/ $\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}_{0.95}\text{As}_{0.05}$ 障壁層(5nm)であり、発光層とp型層との間には障壁層を用いず、n型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 遮蔽層をn型層と発光層との間に用いたこと以外は、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7と同じである。また、n型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 遮蔽層を用いたことによって、実施例1、実施例3、実施例4、実施例6または実施例7とほぼ同じ効果が得られた。

【0116】(実施例28)本発明による紫外光から青紫色(380nm~410nmの発振波長)の窒化物半導体レーザは、従来の窒化物半導体レーザに比べて、レーザ発振閾値電流密度が低く、レーザ光中の自然放出光が減少し、雑音にも強い。また、本発明によるレーザは、高出力(50mW)、高温雰囲気中で安定して動作するため、高密度記録再生用光ディスクに適したレーザである。実施例1~実施例5の窒化物半導体レーザを使用した光学装置の一例を図15に示す。

【0117】図15に示す光学装置は、情報記録装置の一例としての光ディスク装置である。装置において、レーザ150からのレーザ光は、入力情報に応じて光変調器151で変調され、追従鏡153で反射され、レンズ154を通してディスク160上に記録される。再生時は、ディスク160上のビット配列によって光学的に変化を受けたレーザ光がスプリッター152を通して光検出器155で検出され、再生信号となる。これらの動作およびディスク用モーター157は制御回路156により制御されている。レーザ出力は、通常、記録時30mWで、再生時5mW程度である。

【0118】また、本発明によるレーザ素子は、上記光ディスク装置の他に、レーザプリンターやプロジェクター等にも有効である。プロジェクターでは、本発明による発光層を用いた光の三原色(青色、緑色、赤色)レーザダイオードを使用することができる。

【0119】(実施例29)実施例6または7の発光ダイオードまたはスーパーluminescentダイオードは、白色光源、あるいはディスプレイに適用される。この場合、光の三原色(赤色、緑色、青色)の発光ダイオード

またはスーパーluminescentダイオードを使用する。

【0120】従来の液晶ディスプレイに用いられていたハロゲン光源に替わって、この白色光源は、低消費電力かつ高輝度のバックライトとして利用できる。これは、携帯ノートパソコン、携帯電話等によるマン・マシンインターフェイスの液晶ディスプレイ用バックライトとして利用でき、小型化で高鮮明な液晶ディスプレイを提供できる。

【0121】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、InAlGa<sub>N<sub>1-x-y-z</sub>As<sub>x</sub>P<sub>y</sub>Sb<sub>z</sub></sub> (0 ≤ x ≤ 0.1, 0 ≤ y ≤ 0.2, 0 ≤ z ≤ 0.05, x + y + z > 0) で表される窒化物を井戸層に使用し、必要に応じて井戸層の各構成元素の組成比を適正化し、必要に応じて障壁層の構成元素およびその組成比を適正化し、さらに遮蔽層を必要に応じて導入することにより、結晶系分離や相分離が生じるのを抑制し、優れた結晶性と高い発光効率を有する窒化物半導体発光素子を提供することができ、さらに、そのような素子を用いて高性能の光学装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1のレーザ素子の構造を示す概略断面図である。

【図2】 Alの添加濃度と、結晶系分離の割合および発光強度との関係を示す図である。

【図3】 チップの分割およびへき開について説明する模式図である。

【図4】 窒化物半導体厚膜を使用する基板の構造を示す概略断面図である。

【図5】 レーザダイオードの井戸層数と閾値電流密度との関係を示す図である。

【図6】 バンドギャップエネルギー構造の一例を示す模式図である。

【図7】 バンドギャップエネルギー構造のもう一つの\*

\*例を示す模式図である。

【図8】 バンドギャップエネルギー構造の他の例を示す模式図である。

【図9】 バンドギャップエネルギー構造の他の例を示す模式図である。

【図10】 バンドギャップエネルギー構造の他の例を示す模式図である。

【図11】 窒化物半導体基板を用いたレーザ構造の一例を示す概略断面図である。

【図12】 発光ダイオード構造の一例を示す概略断面図である。

【図13】 図12に示す発光ダイオード構造の平面図である。

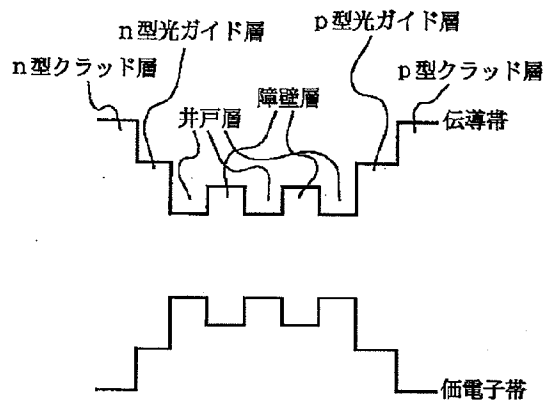
【図14】 発光ダイオードの井戸層数と発光強度との関係を示す図である。

【図15】 情報記録装置の一例としての光ディスク装置を示す模式図である。

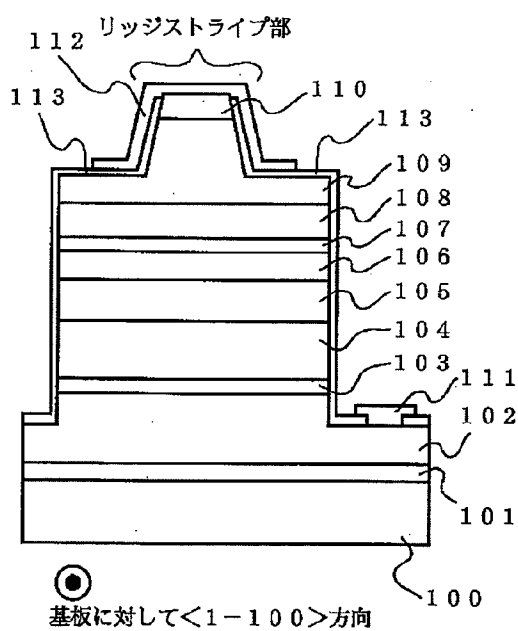
【符号の説明】

100, 900 サファイア基板、101, 901 低温Ga<sub>0.99</sub>Nバッファ層、102, 902 n型Ga<sub>0.99</sub>N層、103 n型In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>Nクラッド防止層、104 n型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層、105 n型Ga<sub>0.99</sub>N光ガイド層、106, 904 発光層、107 p型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N遮蔽層、108 p型Ga<sub>0.99</sub>N光ガイド層、109 p型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層、110, 906 p型Ga<sub>0.99</sub>Nコンタクト層、111, 909 n電極、112 p電極、113 SiO<sub>2</sub>誘電体膜、700 n型Ga<sub>0.99</sub>N基板、800 基板、801 種基板、802 低温バッファ層、803 n型Ga<sub>0.99</sub>N膜、804, 910 誘電体膜、805 n型Ga<sub>0.99</sub>N厚膜、903 n型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N遮蔽層兼クラッド層、905 p型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N遮蔽層兼クラッド層、907 透光性p電極、908 パッド電極。

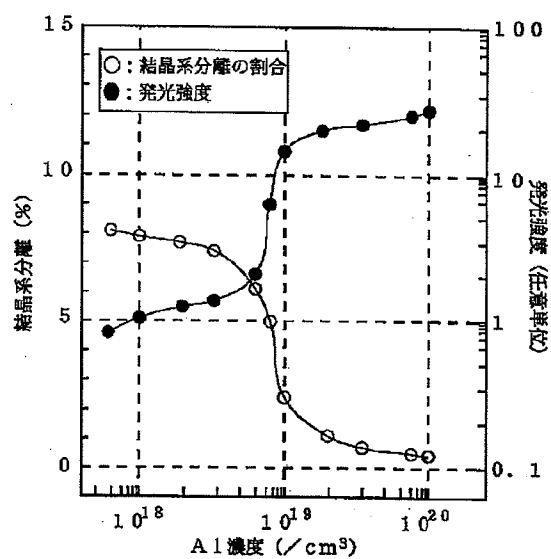
【図8】



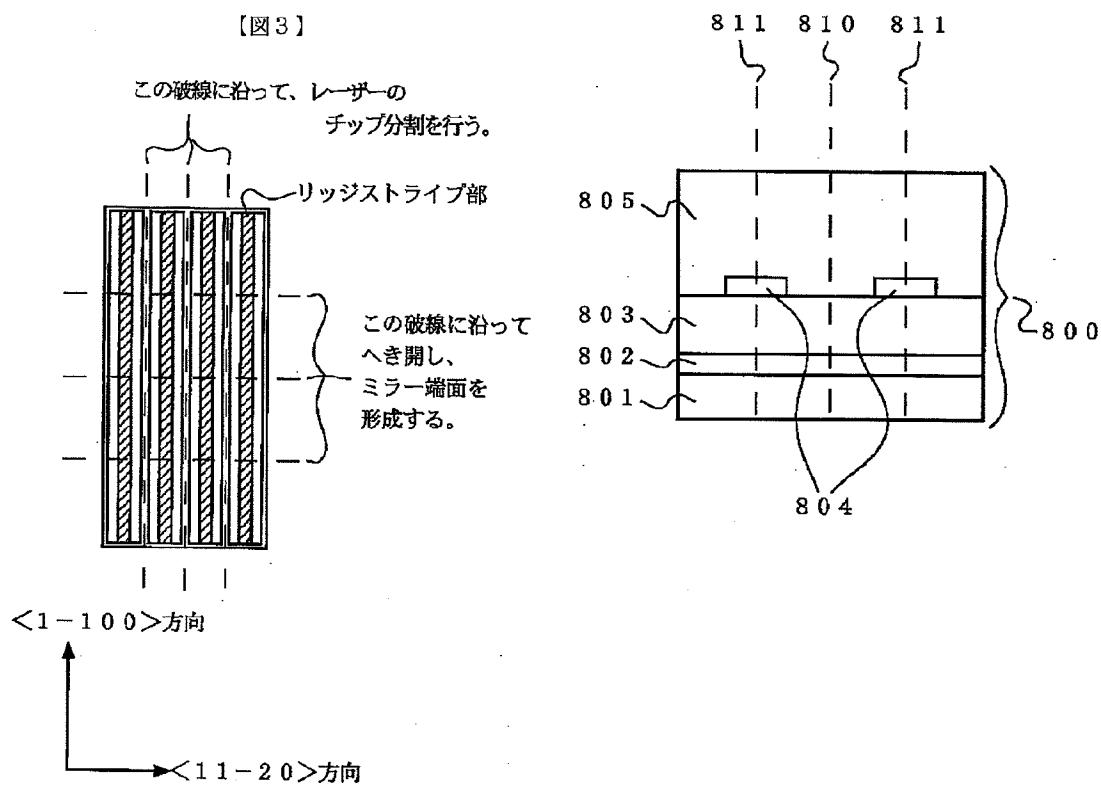
【図1】



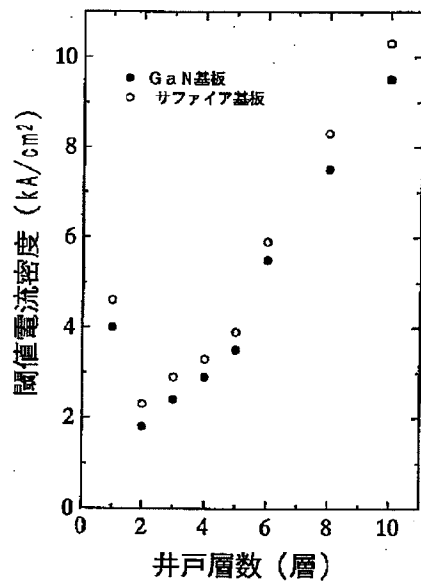
【図2】



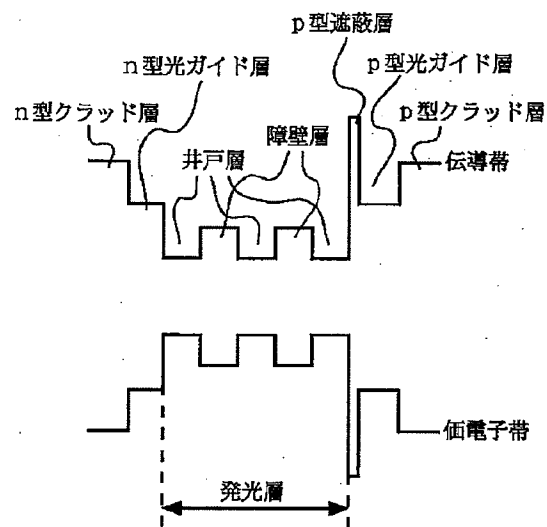
【図4】



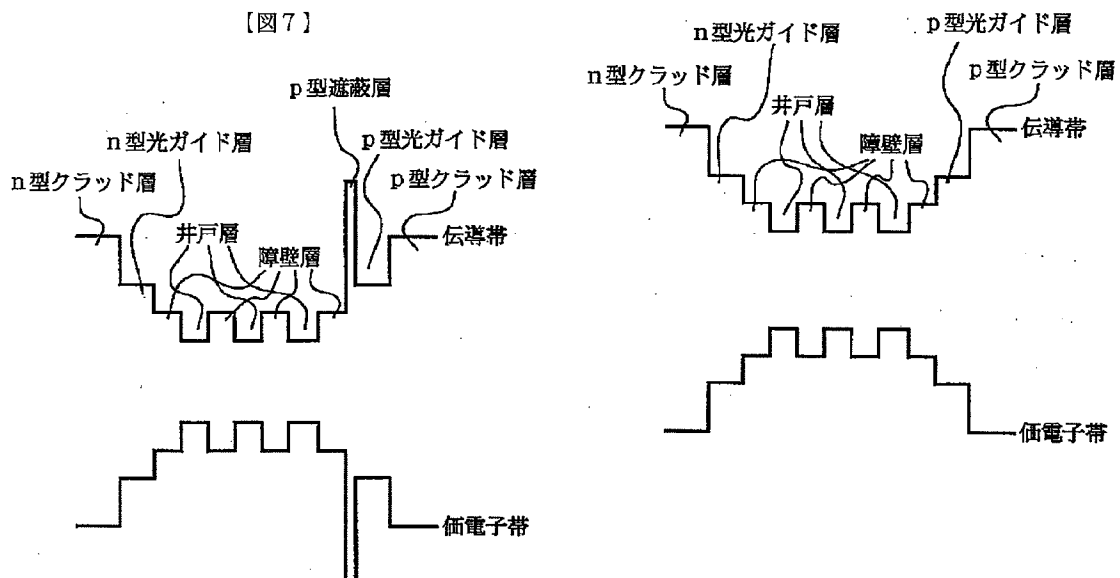
【図5】



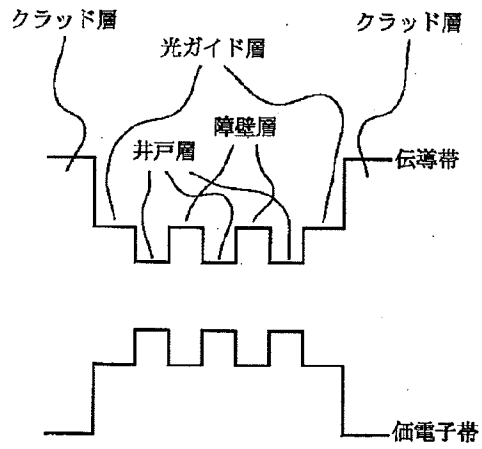
【図6】



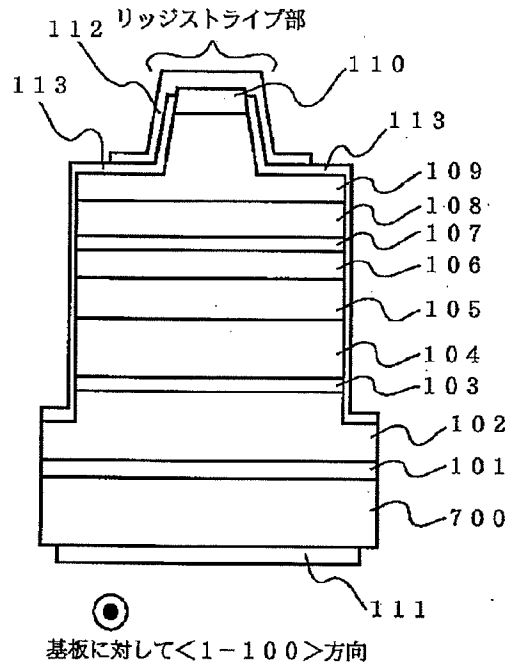
【図9】



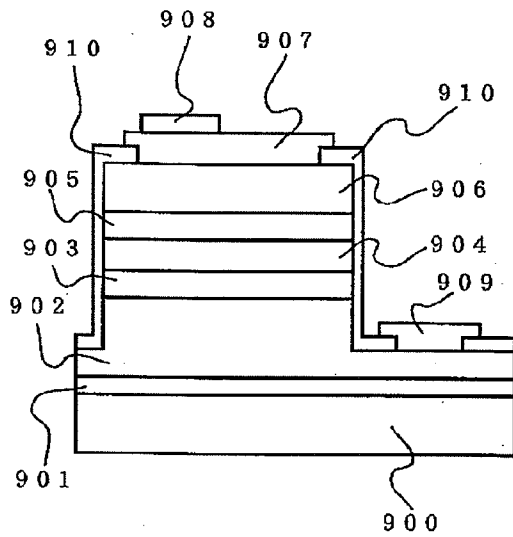
【図10】



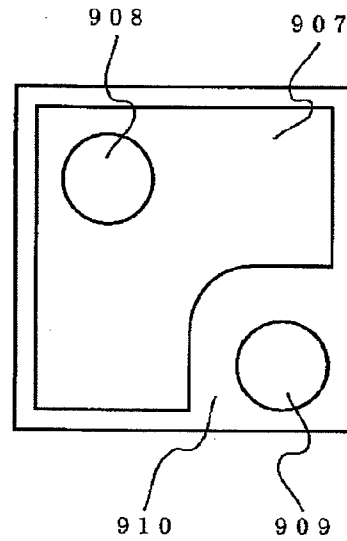
【図11】



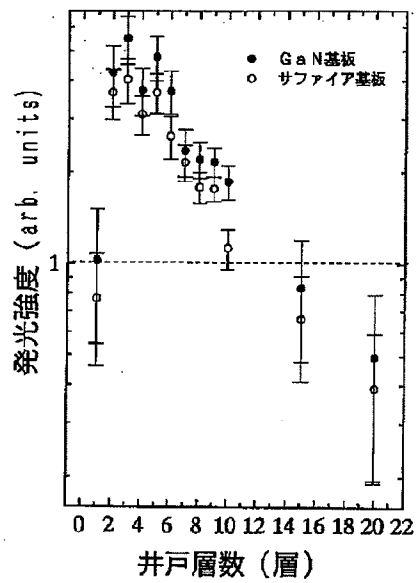
【図12】



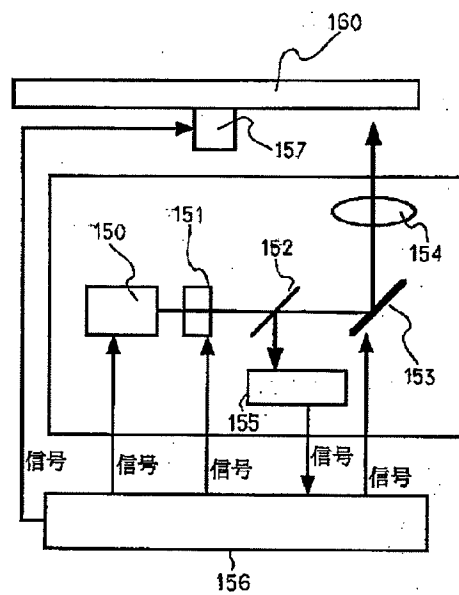
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 CA05 CA34 CA40 CA46 CA53  
 CA54 CA56 CA57 CA65 CA82  
 CA83 CA88 CA92 FF11  
 5F045 AA04 AB14 AB17 AC12 AF09  
 AF13 BB04 BB16 CA11 DA53  
 DA55  
 5F073 AA13 AA74 AA83 BA06 BA07  
 BA09 CA20 CB02 CB05 CB17  
 CB19 CB22 DA05 DA24 DA32  
 EA23

**SPECIFICATION <EXCERPT>**

[0046] (First Embodiment)

According to the present invention, a nitride semiconductor laser diode device as shown in FIG. 1 is obtained. This device includes a C-surface (0001) sapphire substrate 100, a low-temperature GaN buffer layer 101, an n-type GaN layer 102, an n-type  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  cracking prevention layer 103, an n-type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  cladding layer 104, an n-type GaN light guide layer 105, a light emitting layer 106, a p-type  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  shielding layer 107, a p-type GaN light guide layer 108, a p-type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  cladding layer 109, a p-type GaN contact layer 110, an n electrode 111, a p electrode 112, and a  $\text{SiO}_2$  dielectric film 113. This device is manufactured by the following process.

[0047] First, the sapphire substrate 100 is set in a MOCVD apparatus, and the low-temperature GaN buffer layer 101 is grown to 25 nm at a growth temperature of 550°C, using  $\text{NH}_3$  (ammonia) which is a Group V raw material and TMGa (trimethylgallium) which is a Group III raw material. Next, at the growth temperature of 1050°C,  $\text{SiH}_4$  (silane) is added to the aforementioned raw materials, and the n-type GaN layer 102 (a Si impurity concentration of  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ) is formed with a thickness of 3  $\mu\text{m}$ . Following this, the growth temperature is decreased to about 700°C to 800°C, TMIIn (trimethylindium) which is a Group III raw material is supplied, and the n-type  $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  cracking prevention layer 103 is grown with a thickness of 40 nm. The substrate temperature is increased to 1050°C again, the n-type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  cladding layer 104 (a Si impurity concentration of  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ) with a thickness of 0.8  $\mu\text{m}$

is grown using a Group III raw material of TMAI (trimethylaluminum), and then the n-type GaN light guide layer 105 (a Si impurity concentration of  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ) is grown with a thickness of 0.1  $\mu\text{m}$ . After this, the substrate temperature is decreased to 800°C, and the 3-period light emitting layer (multiple quantum well structure) 106 made up of a well layer with a thickness 4 nm such as an  $\text{In}_{0.05}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.93}\text{N}_{0.98}\text{P}_{0.02}$  well layer and a barrier layer with a thickness of 6 nm such as an  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  barrier layer is grown in an order of the barrier layer / the well layer / the barrier layer / the well layer / the barrier layer / the well layer / the barrier layer. When doing so,  $\text{SiH}_4$  (a Si impurity concentration of  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ) is added to both the barrier layer and the well layer.

[0048] A growth interruption of 1 second to 180 seconds may be performed between the barrier layer and the well layer or between the well layer and the barrier layer. This improves flatness of each layer, and reduces a light emission half-width.

[0049] A composition ratio of the well layer can be adjusted according to an intended light emitting device wavelength. For example, Table 1 to Table 6 show relations between light emission wavelengths and In composition ratios in an InAlGaNAS mixed crystal, and Table 7 to Table 12 show relations between light emission wavelengths and In composition ratios in an InAlGaNP mixed crystal. When crystal growth is conducted around the composition ratios shown in Table 1 to Table 12, more or less an intended light emission wavelength can be attained. A Sb composition ratio (a percentage of Sb atoms to a total number of Group V atoms) in an InAlGaNSb crystal is preferably optimized to be equal to or less than about 5%.



[0050] [Table 1]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$  混晶における  
発光波長に対するAsの組成比 (x)

1

Al (b=0.01) の場合

2

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	—	—	—	—	—	—	—
	400nm	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—
	410nm	0.02	0.02	0.01	0.01	—	—	—
	470nm	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—
	520nm	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.01	—
	650nm	0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.02

[0051] [Table 2]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$  混晶における  
発光波長に対するAsの組成比 (x)

1

Al (b=0.02) の場合

5

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	—	—	—	—	—	—
	400nm	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—
	410nm	0.02	0.02	0.01	0.01	—	—	—
	470nm	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	—	—
	520nm	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.01	—
	650nm	0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.02

[0052] [Table 3]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$  混晶における、  
発光波長に対するAsの組成比 (x)

1

Al (b=0.03) の場合

6

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	—	—	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.01	0.01	—	—	—	—
	410nm	0.02	0.02	0.01	0.01	—	—	—
	470nm	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	—	—
	520nm	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	—
	650nm	0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03

[0053] [Table 4]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$  混晶における、  
発光波長に対するAsの組成比 (x)

1

Al (b=0.05) の場合

7

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	0.01	—	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.02	0.01	0.01	—	—	—
	410nm	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—
	470nm	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	—	—
	520nm	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03	0.02	—
	650nm	0.08	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03

[0054] [Table 5]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$  混晶における  
発光波長に対するAsの組成比 (x)

1

Al (b=0.1) の場合

8

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.02	0.01	0.01	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—
	410nm	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	—	—
	470nm	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01	—
	520nm	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.02	0.01
	650nm	0.08	0.08	0.08	0.07	0.06	0.05	0.03

[0055] [Table 6]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$  混晶における、  
発光波長に対するAsの組成比 (x)

1

Al (b=0.2) の場合

9

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	—	—
	400nm	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—
	410nm	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	—	—
	470nm	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.02	0.01
	520nm	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05	0.03	0.02
	650nm	0.09	0.09	0.09	0.08	0.07	0.06	0.04

[0056] [Table 7]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

10

2

A1 (b=0.01) の場合

3

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	0.01	—	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.02	0.01	—	—	—	—
	410nm	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—	—
	470nm	0.06	0.05	0.05	0.04	0.02	—	—
	520nm	0.08	0.07	0.07	0.06	0.04	0.02	—
	650nm	0.12	0.12	0.11	0.10	0.08	0.06	0.04

[0057] [Table 8]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

10

5

A1 (b=0.02) の場合

3

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	0.01	—	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—
	410nm	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—	—
	470nm	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03	—	—
	520nm	0.08	0.08	0.07	0.06	0.04	0.02	—
	650nm	0.12	0.12	0.11	0.10	0.08	0.06	0.04

[0058] [Table 9]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

6

Al (b=0.03) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.01	0.01	—	—	—	—	—
	400nm	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—
	410nm	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—	—
	470nm	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03	—	—
	520nm	0.08	0.08	0.07	0.06	0.05	0.02	—
	650nm	0.12	0.12	0.11	0.10	0.08	0.06	0.04

[0059] [Table 10]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

7

Al (b=0.05) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.02	0.01	0.01	—	—	—	—
	400nm	0.03	0.03	0.02	0.01	—	—	—
	410nm	0.03	0.03	0.03	0.02	—	—	—
	470nm	0.06	0.06	0.06	0.05	0.03	0.01	—
	520nm	0.08	0.08	0.08	0.07	0.05	0.03	0.01
	650nm	0.13	0.12	0.12	0.11	0.09	0.06	0.04

[0060] [Table 11]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

10

8

A1 (b=0.1) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	—
	400nm	0.04	0.03	0.03	0.02	—	—	—
	410nm	0.04	0.04	0.04	0.03	0.01	—	—
	470nm	0.07	0.07	0.07	0.06	0.04	0.02	—
	520nm	0.09	0.09	0.09	0.08	0.06	0.04	0.02
	650nm	0.14	0.13	0.13	0.12	0.10	0.07	0.05

[0061] [Table 12]

$\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  混晶における、  
発光波長に対するPの組成比 (y)

10

9

A1 (b=0.2) の場合

		In組成比 (a)						
		a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1	a=0.2	a=0.35	a=0.5
発光波長	380nm	0.04	0.04	0.04	0.03	0.01	—	—
	400nm	0.06	0.05	0.05	0.04	0.02	—	—
	410nm	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03	0.01	—
	470nm	0.09	0.09	0.08	0.08	0.06	0.03	0.02
	520nm	0.12	0.11	0.11	0.10	0.08	0.05	0.04
	650nm	0.16	0.16	0.15	0.14	0.12	0.09	0.07

<Translation of denotations in Tables 1 to 12>

- 1 Composition ratios of AS to light emission wavelengths in an  $\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-x}\text{As}_x$  crystal (x)
- 2 In the case where Al (b = 0.01)
- 3 In composition ratio (a)
- 4 Light emission wavelength
- 5 In the case where Al (b = 0.02)
- 6 In the case where Al (b = 0.03)
- 7 In the case where Al (b = 0.05)
- 8 In the case where Al (b = 0.1)
- 9 In the case where Al (b = 0.2)
- 10 Composition ratios of P to light emission wavelengths in an  $\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}_{1-y}\text{P}_y$  crystal (y)

[0062] After forming the light emitting layer 106, the substrate temperature is increased to 1050°C again, and the p-type  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  shielding layer 107 with a thickness of 20 nm, the p-type GaN light guide layer 108 with a thickness of 0.1  $\mu\text{m}$ , the p-type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  cladding layer 109 with a thickness of 0.5  $\mu\text{m}$ , and the p-type GaN contact layer 110 with a thickness of 0.1  $\mu\text{m}$  are grown. As an impurity for the p type, Mg (EtCP<sub>2</sub>Mg (bis-ethylcyclopentadienyl magnesium) is used as a Mg source) is added at a concentration of  $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  to  $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ .

[0063] It is preferable to increase the p-type impurity concentration of the p-type GaN contact layer 110 as it approaches a formation position of the p-type electrode 112. This allows a contact resistance by the formation of the p electrode to be reduced. Moreover, a very small quantity of oxygen may be mixed during the growth of the p-type layer, in order to remove residual hydrogen in the p-type layer that hampers the activation of Mg which is the p-type impurity.

[0064] After the growth of such a p-type GaN contact layer 110, the inside of a reactor of the MOCVD apparatus is changed to total nitrogen carrier gas and  $\text{NH}_3$ , and the temperature is decreased at 60°C/minute. At the point when the substrate temperature reaches 800°C, the supply of  $\text{NH}_3$  is stopped and, after waiting for 5 minutes at the substrate temperature, the temperature is decreased to a room temperature. The retention temperature of the substrate is preferably between 650°C and 900°C, and a waiting time is preferably no less than 3 minutes and no more than 10 minutes. A decreased temperature reaching speed is preferably equal to or more than 30°C/minute.

[0065] As a result of evaluating, by Raman measurement, the grown film manufactured in this way, p-type characteristics were already exhibited after the growth without having to perform p-type annealing used in conventional nitride semiconductors, according to



the aforementioned method. In addition, the contact resistance by the formation of the p electrode was reduced.

[0066] Next, the following process is performed on a wafer having an epitaxial growth layer taken from the MOCVD apparatus, to obtain a laser diode device. First, the n-type GaN layer 102 is partially exposed using reactive ion etching equipment, and the n electrode 111 is formed on the exposed portion in an order of Ti / Al. Apart from such n electrode materials, Ti / Mo, Hf / Al, and the like may also be used. On a p electrode portion, etching is performed in stripe form along a  $\langle 1-100 \rangle$  direction of the sapphire substrate, and then the SiO<sub>2</sub> dielectric film 113 is evaporated onto a necessary area. After this, evaporation is carried out in an order of Pd / Au on an exposed portion of the p-type GaN contact layer 110, to form the p electrode 112 in ridge stripe form with a width of 2  $\mu\text{m}$ . Apart from the above p electrode materials, Ni / Au or Pd / Mo / Au may also be used. Lastly, cleavage or dry etching is used to manufacture a Fabry-Perot resonator with a resonator length of 500  $\mu\text{m}$ . In general, the resonator length is preferably 300  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$ . A mirror end face of the resonator is formed so that an M surface of the sapphire substrate is the end face (see FIG. 3). For instance, cleavage and laser device chip partitioning are performed by a scribe from the substrate side along the dashed lines shown in FIG. 3. This prevents shavings due to end face steepness or scribing from adhering to an epitaxial growth surface, which contributes to high yields. Instead of the aforementioned laser resonator feedback method, generally-known DFB (Distributed Feedback) or DBR (Distributed Bragg Reflector) may be used. After forming the mirror end face of the Fabry-Perot resonator, dielectric films of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> having reflectivity of 70% are alternately evaporated on the mirror end face to form a dielectric multilayer reflecting film. Instead of this dielectric material, SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> may be used as the dielectric multilayer reflecting film.

[0067] In the above process, the reason to expose the n-type GaN layer 102 using reactive ion etching is that the sapphire substrate 100 is electrically insulative. Accordingly, in the case of using a conductive substrate such as a GaN substrate or a SiC substrate, the step of exposing the n-type GaN layer 102 is unnecessary, and the n-type electrode can be formed directly on a back surface of the substrate.

[0068] Next, a laser diode chip obtained as a result of the above process can be packed into a package by the following process. In the case of using as a blue-violet (410 nm in wavelength) high-output (50 mW) laser suitable for a high density recording optical disc by exploiting characteristics of a laser diode using the above light emitting layer, care needs to be taken on heat dissipation measures because the sapphire substrate has low thermal conductivity. Therefore, for example it is preferable to connect the laser diode chip to a package body by junction down using an In solder. Alternatively, instead of attaching the laser diode chip directly to the package body or a heat sink part, the connection may be made via a submount such as Si, AlN, diamond, Mo, CuW, BN, or the like.

[0069] On the other hand, in the case of manufacturing a nitride semiconductor laser diode having the aforementioned light emitting layer on a highly thermal conductive SiC substrate, nitride semiconductor substrate (for example, a GaN substrate), or GaN thick film substrate (for example, a structure in which a seed substrate 801 is removed from a substrate 800 shown in FIG. 4 by grinding) instead of on the sapphire substrate, for example it is preferable to connect the laser diode chip to the package body by junction up, using an In solder. As an alternative, instead of attaching directly to the package body or the heat sink part, the connection may be made via a submount such as Si, AlN, diamond, Mo, CuW, BN, or the like.

[0070] As a result of the above, a laser diode in which a nitride semiconductor containing As, P, or Sb and also containing In and Al is used in a well layer constituting a light emitting layer is manufactured.

[0071] (Regarding the Impurity Addition to the Light Emitting Layer)

In the first embodiment, though Si (raw material:  $\text{SiH}_4$ ) is added to both the well layer and the barrier layer as an impurity, the impurity may be added to only one of the well layer and the barrier layer. Besides, laser oscillation is still possible even when the impurity is not added to any of the well layer and the barrier layer. However, according to photoluminescence (PL) measurement, a PL light emission intensity was about 1.2 times to 1.4 times higher when supplying Si into the light emitting layer (both the barrier layer and the well layer), than when not supplying Si. In view of this, in a light emitting diode it is preferable to add the impurity such as Si in the light emitting layer. In a well layer made of an  $\text{InAlGa}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$  mixed crystal system, a localized level by In is more difficult to be formed when compared with an InGaN crystal not containing As, P, and Sb at all. It is therefore considered that the light emission intensity greatly depends on the crystallinity of the well layer. This being so, since the crystallinity of the light emitting layer can be improved by adding the impurity such as Si to the light emitting layer, the light emission intensity can be enhanced by the impurity addition. The same effects can be achieved by adding O, S, C, Ge, Zn, Cd, or Mg instead of Si. Moreover, the amount of impurity added to the light emitting layer is preferably about  $1 \times 10^{16}$  to  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ . When the impurity amount is less than  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ , it is difficult to improve the crystallinity. On the other hand, when the impurity is more than  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ , crystal defects due to the impurity addition increase, which could conversely decrease the crystallinity. In general, in the case of a

laser diode, when modulation doping of adding an impurity only to a barrier layer is performed, a drop in threshold electric current density ensues because there is no carrier absorption in a well layer. However, in the well layer of the present invention, rather the laser threshold was low when adding the impurity. It can be considered that, since there are many crystal defects (a threading dislocation density of about  $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ ) in the case of performing crystal growth on a sapphire substrate, adding the impurity to improve the crystallinity was more effective for the laser threshold electric current density, than taking the carrier absorption in the well layer into account.

[0072] (Regarding the AlGa<sub>N</sub> Shielding Layer)

The AlGa<sub>N</sub> shielding layer 107 shown in FIG. 1 is provided between the light emitting layer and the p-type layer so as to be in contact with the light emitting layer. The p-type layer formed on the shielding layer is, in the case of a laser diode, the p-type light guide layer as an example and, in the case of a light emitting diode, the p-type cladding layer or the p-type contact layer as an example. According to PL measurement, a shift amount from a design wavelength was smaller and a PL light emission intensity was higher when the shielding layer is present than when the shielding layer is absent. This can be attributed to that, by providing the shielding layer containing Al so as to be in contact with the light emitting layer, slight crystal system separation and phase separation occurring in the light emitting layer are prevented from spreading to the p-type layer. Especially when the light emitting layer has a structure of the well layer / the barrier layer / the well layer ... / the barrier layer / the well layer (see FIG. 6), the above effects of the shielding layer were noticeable. It is therefore important that at least Al is contained as a component of the shielding layer. Moreover, in the case of providing the shielding layer on the p layer side, the polarity of the shielding layer is preferably the p type. This is because, if

the shielding layer is not the p type, a pn junction position of carriers in the light emitting layer becomes deviated, which causes a drop in luminous efficiency. On the other hand, an n-type AlGaIn shielding layer may be provided between the light emitting layer and the n-type layer so as to be in contact with the light emitting layer. The n-type layer in contact with the n-type shielding layer is, in the case of a laser diode, the n-type light guide layer as an example and, in the case of a light emitting diode, the n-type cladding layer or the n-type contact layer. The effects of the n-type AlGaIn shielding layer are substantially the same as those of the p-type AlGaIn shielding layer.

[0073] (Regarding the Bandgap Structure of the Light Emitting Layer)

FIG. 6 to FIG. 10 each show a specific example of a bandgap structure of the light emitting layer. When the light guide layer and the barrier layer are made of the same nitride semiconductor material, the light guide layer and the barrier layer have the same bandgap energy and the same refractive index. Such a bandgap structure is shown in FIG. 10. This is less preferable because multiple quantum well effects by a subband are difficult to attain, causing a decrease in gain (an increase in threshold electric current density) in the case of a laser diode and an increase in light emission wavelength half-width (a cause of color unevenness) in the case of a light emitting diode. In view of this, by making the bandgap energy of the barrier layer smaller than the bandgap energy of the light guide layer as shown in FIG. 6 to FIG. 9, it becomes easier to obtain multiple quantum well effects by a subband when compared with the case of FIG. 10, and also the refractive index can be made larger than that of the light guide layer. This contributes to increased light confinement efficiency, and produces better vertical transverse mode characteristics (unimodality). In particular, since the refractive index tends to increase when As, P, or Sb is contained

in the barrier layer, such a bandgap structure is preferable.

[0074] There are two types of light emitting layer structures in which the bandgap energy of the light guide layer is made smaller than the bandgap energy of the barrier layer, as shown in FIG. 6 and FIG. 7. In detail, these are a structure in which the light emitting layer begins with the well layer and ends with the well layer, and a structure in which the light emitting layer begins with the barrier layer and ends with the barrier layer. Moreover, a structure of the light emitting layer when no shielding layer is included as in the above case is shown in FIG. 8 and FIG. 9.

[0075] (Second Embodiment)

A combination of nitride semiconductor materials forming the well layer and the barrier layer of the light emitting layer is as shown in the following table. The other structure is the same as the first embodiment.

[0076] [Table 13]

		1 井戸層		
		InAlGaNaS	InAlGaNP	InAlGaNSb
障壁層 2	GaN	○	○	○
	GaNaS	○	○	○
	GaNP	○	○	○
	GaNSb	○	○	○
	InGaN	○	○	○
	InGaNaS	○	○	○
	InGaNP	○	○	○
	InGaNSb	○	○	○
	AlGaN	○	○	○
	AlGaNaS	○	○	○
	AlGaNP	○	○	○
	AlGaNSb	○	○	○
	InAlGaN	△	△	△
	InAlGaNaS	○	○	○
	InAlGaNP	○	○	○
	InAlGaNSb	○	○	○

○…本発明において、好ましい構成

△…本発明において、あまり好ましくない構成

1 Well layer

2 Barrier layer

Circle mark Preferable structure of the present invention

Triangle mark Less preferable structure of the present invention

[0077] In Table 13, the circle mark indicates a preferable combination of nitride semiconductor materials of the well layer and the barrier layer. On the other hand, the triangle mark indicates a less preferable combination of the well layer and the barrier layer than the circle mark (for the reason of this, see the above section "Regarding the Barrier Layer"). Though the well layer shown in the table is the quinary system, a mixed crystal by  $\text{InAlGa}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $x + y + z > 0$ ) is also applicable.

[0078] The conditions relating to the light emitting layer, such as the number of well layers constituting the light emitting layer, the thickness of the barrier layer, the thickness of the well layer, and the impurity concentration in the light emitting layer, are the same as the first embodiment.

[0079] (Third Embodiment)

A structure of this embodiment is shown in FIG. 11. In the same structure as the first embodiment, an n-type GaN substrate 700 ( $\{0001\}$  surface) is used instead of the sapphire substrate.

[0080] When using the GaN substrate, the n-type GaN layer 102 may be directly grown on the GaN substrate, without forming the low-temperature GaN buffer layer 101. However, in the case of using the GaN substrate whose crystallinity and surface morphology are less preferable, it is preferable to insert the low-temperature GaN buffer layer 101 for improvements in crystallinity and surface morphology.

[0081] In this embodiment, since the n-type GaN substrate 700 is used, the n electrode 111 can be obtained on a back surface of the GaN substrate. Moreover, because the GaN substrate has an extremely steep cleavage end face, a mirror loss is low, and a Fabry-Perot resonator with a resonator length of 300  $\mu\text{m}$  by cleavage is manufactured. In general, the resonator length is preferably 300  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$ . A mirror end face of the resonator is formed so

that a {1-100} surface of the GaN substrate is the end face. Cleavage and laser device chip partitioning are performed by a scribe from the substrate side along the dashed lines shown in FIG. 3. This prevents shavings due to end face steepness or scribing from adhering to an epitaxial growth surface, which contributes to high yields. Instead of the aforementioned laser resonator feedback method, generally-known DFB (Distributed Feedback) or DBR (Distributed Bragg Reflector) may be used. After forming the mirror end face of the Fabry-Perot resonator, dielectric films of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> having reflectivity of 70% are alternately evaporated on the mirror end face to form a dielectric multilayer reflecting film. Instead of this dielectric material, SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> may be used as the dielectric multilayer reflecting film.

[0082] By using the GaN substrate instead of the sapphire substrate, the n-type AlGaIn cladding layer and the p-type AlGaIn cladding layer can be made thicker without causing cracking in the epitaxial growth layer. The thickness of the AlGaIn cladding layer is preferably 0.8 μm to 1.0 μm. This increases the vertical transverse mode unimodality and the light confinement efficiency, with it being possible to improve the laser optical characteristics and reduce the laser threshold electric current density. In addition, since the performance of the light emitting layer greatly depends on the crystallinity (crystal defects) of the well layer as mentioned earlier, the use of the GaN substrate reduces the crystal defect density (for example, the threading dislocation density) in the light emitting layer, and the laser oscillation threshold electric current density is reduced by 10% to 20% when compared with the first embodiment that uses the sapphire substrate (see FIG. 5).

[0083] In this embodiment, the conditions relating to the light emitting layer, such as the number of well layers constituting the light emitting layer, the thickness of the barrier layer, the thickness of the well layer, and the impurity concentration in the light emitting



layer, are the same as the first embodiment, and the nitride semiconductor materials in the light emitting layer are the same as the second embodiment. Regarding the impurity concentration in the light emitting layer, however, the laser threshold electric current density is reduced by the modulation doping of adding the impurity only to the barrier layer or the addition of the impurity whose concentration is equal to or less than  $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  to the well layer. This is because the crystallinity of the light emitting layer is improved when compared with the case of using the sapphire substrate, as described above.

[0084] (Fourth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment or the second embodiment, except that the sapphire substrate 100 in the first embodiment shown in FIG. 1 is replaced with the substrate 800 of the structure shown in FIG. 4. The substrate 800 shown in FIG. 4 includes the seed substrate 801, a low-temperature buffer layer 802, an n-type GaN film 803, a dielectric film 804, and an n-type GaN thick film 805. Such a substrate is manufactured by the following process.

[0085] First, the low-temperature buffer layer 802 is laminated on the seed substrate 801 by a MOCVD method, at 550°C. Next, while doping with Si at a growth temperature of 1050°C, the n-type GaN film 803 of 1  $\mu\text{m}$  is formed. After forming the n-type GaN film 803, the substrate is taken from a MOCVD apparatus, the dielectric film 804 is formed to 100 nm using a sputtering method, a CVD method, or an EB evaporation method, and the dielectric film 804 is processed in a periodical stripe pattern by a lithographic technique. In the formation of the stripe pattern, stripes extending in a  $\langle 1-100 \rangle$  direction with respect to the n-type GaN film 803 are formed, and a periodical stripe pattern with a stripe width of 5  $\mu\text{m}$  and a pitch of 10  $\mu\text{m}$  is formed in a  $\langle 11-20 \rangle$  direction which is a direction perpendicular to the  $\langle 1-100 \rangle$  direction. Following this,

the substrate with the stripe-processed dielectric film 804 is set in a HVPE apparatus, and the n-type GaN thick film 805 with a Si concentration of  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  and a thickness of 350  $\mu\text{m}$  is laminated at a growth temperature of 1100°C. After forming the n-type GaN thick film 805 by the above manufacturing method, the substrate is taken from the HVPE apparatus, and a laser diode similar to the first embodiment is manufactured. Note here that this laser diode is manufactured so that the ridge stripe portion of the laser diode is not situated on lines 810 and 811 shown in FIG. 4. This is intended to manufacture a laser device at a portion with a low threading dislocation density (crystal defects). The characteristics of the laser diode manufactured in such a way are the same as the third embodiment.

[0086] Moreover, the seed substrate 801 may be stripped off from the substrate 800 by a grinding machine so that the laser diode is manufactured on the obtained substrate. In this case, the obtained substrate includes the low-temperature buffer layer 802 to the n-type GaN thick film 805. As an alternative, all layers from the low-temperature buffer layer 802 downward may be stripped off by the grinding machine so that the laser diode is manufactured on the obtained substrate. In this case, the substrate includes the n-type GaN film 803 to the n-type GaN thick film 805. Furthermore, all layers from the dielectric film 804 downward may be stripped off so that the laser diode is manufactured on the obtained substrate. In this case, the substrate is made up of the part of the n-type GaN thick film 805. When stripping off the seed substrate 801 or the aforementioned portions, the n electrode 111 can be obtained on a back surface of the substrate as in the third embodiment. Alternatively, the seed substrate 801 may be stripped off after the manufacture of the laser diode.

[0087] In the manufacture of the above substrate 800, the seed substrate 801 may be any of C-surface sapphire, M-surface

sapphire, A-surface sapphire, R-surface sapphire, GaAs, ZnO, MgO, spinel, Ge, Si, a 6H-SiC seed substrate, a 4H-SiC seed substrate, and a 3C-SiC seed substrate. The low-temperature buffer layer 802 may be any of a low-temperature GaN buffer layer, low-temperature AlN buffer layer, low-temperature  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  buffer layer ( $0 < x < 1$ ), and low-temperature  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  buffer layer ( $0 < y \leq 1$ ) formed at a growth temperature from 450°C to 600°C. An n-type  $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$  film ( $0 < z < 1$ ) may be used instead of the n-type GaN film 803. The dielectric film 804 may be any of a  $\text{SiO}_2$  film, a  $\text{SiN}_x$  film, a  $\text{TiO}_2$  film, and an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film. A metal film such as tungsten or molybdenum may be used instead of the dielectric film, or part of the dielectric film may be hollow. An n-type  $\text{Al}_w\text{Ga}_{1-w}\text{N}$  thick film ( $0 < w \leq 1$ ) may be used instead of the n-type GaN thick film 805, where the thick film is preferably equal to or more than 20  $\mu\text{m}$ .

[0088] (Fifth Embodiment)

In the first embodiment, the light guide layer is composed of the GaN layer in both the n-type layer and the p-type layer, but the nitrogen atom of this GaN layer may be substituted by any of the elements of As, P, and Sb. In this embodiment, a light guide layer made of  $\text{GaN}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$  ( $0 \leq x \leq 0.075$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ ,  $0 \leq z \leq 0.025$ ,  $x + y + z \neq 0$ ) is used. The other structure is the same as the first embodiment.

[0089] In the conventional AlGaIn cladding layer / the GaN light guide layer, even when the Al composition of the cladding layer is increased, a difference in refractive index between these layers is small. This conversely increases lattice mismatch, and causes cracking or a decrease in crystallinity. On the other hand, in the case of the AlGaIn cladding layer and the aforementioned  $\text{GaN}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$  light guide layer, because of extremely large bowing effects of As, P, or Sb, a difference in energy gap increases and at the same time a difference in refractive index increases with there being slight lattice mismatch, when compared with the AlGaIn

cladding layer / the GaN light guide layer. This makes it possible to efficiently confine laser light of a nitride semiconductor laser diode, and improve the vertical transverse mode characteristics (unimodality).

[0090] Each of the composition ratios  $x$ ,  $y$ , and  $z$  of this  $\text{GaN}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{P}_y\text{Sb}_z$  ( $0 \leq x \leq 0.075$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ ,  $0 \leq z \leq 0.025$ ,  $x + y + z \neq 0$ ) light guide layer can be adjusted so that its energy gap is equal to or more than the energy gap of the barrier layer. For example, the As composition ratio  $x$  is preferably equal to or less than 0.015 in the case of the  $\text{GaN}_{1-x}\text{As}_x$  light guide layer of a blue-violet laser (410 nm), the P composition ratio  $y$  is preferably equal to or less than 0.025 in the case of the  $\text{GaN}_{1-y}\text{P}_y$  light guide layer, and the Sb composition ratio  $z$  is preferably equal to or less than 0.01 in the case of the  $\text{GaN}_{1-z}\text{Sb}_z$  light guide layer.

[0091] (Sixth Embodiment)

A nitride semiconductor light emitting diode device according to this embodiment is shown in FIG. 12 and FIG. 13. FIG. 12 is a sectional view, and FIG. 13 is a top view. As shown in FIG. 12, this device includes a C-surface (0001) sapphire substrate 900, a low-temperature GaN buffer layer 901 (a film thickness of 30 nm), an n-type GaN layer 902 (a film thickness of 3  $\mu\text{m}$ , a Si impurity concentration of  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ), an n-type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  isolation layer / cladding layer 903 (a film thickness of 20 nm, a Si impurity concentration of  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ), a light emitting layer 904, a p-type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  shielding layer / cladding layer 905 (a film thickness of 20 nm, a Mg impurity concentration of  $6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ), a p-type GaN contact layer 906 (a film thickness of 200 nm, a Mg impurity concentration of  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ), a translucent p electrode 907, a pad electrode 908, an n electrode 909, and a dielectric film 910.

[0092] In the above structure of the light emitting diode, the n-type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  shielding layer / cladding layer 903 may be omitted. The translucent p electrode 907 is made of Ni or Pd, the

pad electrode 908 is made of Au, and the n electrode 909 is made of Ti / Al, Hf / Au, Ti / Mo, or Hf / Al. In the light emitting layer of this embodiment, SiH<sub>4</sub> (a Si impurity concentration of  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ) is added to each of the well layer and the barrier layer.

[0093] Note that the nitride semiconductor materials of the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are the same as the second embodiment. Moreover, the same effects as the third embodiment can be attained when the GaN substrate is used instead of the sapphire substrate 900, and the same effects as the fourth embodiment can be attained when the substrate shown in FIG. 4 is used instead of the sapphire substrate 900. In the case of using the conductive GaN substrate, the n electrode can be obtained on a back surface side of the GaN substrate, and the translucent p electrode can be obtained on an epitaxial surface side, instead of obtaining both p and n electrodes on one surface side as shown in FIG. 13. In this embodiment, the crystal growth method and the conditions relating to the light emitting layer, such as the barrier layer thickness, the well layer thickness, and the impurity concentration of the light emitting layer, are the same as the first embodiment.

[0094] FIG. 14 shows relations between the number of well layers constituting the light emitting layer of the light emitting diode and the light emission intensity. The light emission intensity of the light emitting diode in FIG. 14 is normalized with the light emission intensity when using the conventional InGaN well layer being set at 1 (dashed lines). In addition, in the drawing the white circle mark indicates the light emission intensity when using the sapphire substrate, and the black circle mark indicates the light emission intensity when using the GaN substrate. As shown in the drawing, the preferable number of well layers in the light emitting diode is no less than 2 and no more than 10. Moreover, it can be understood that the light emission intensity is enhanced by using the GaN

substrate rather than the sapphire substrate.

[0095] (Seventh Embodiment)

A nitride semiconductor super luminescent diode device is provided according to this embodiment. This device has the same structure and crystal growth method as the first embodiment (see FIG. 1). Meanwhile, the nitride semiconductor materials of the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are the same as the second embodiment. Moreover, the same effects as the third embodiment can be attained when the GaN substrate is used instead of the sapphire substrate 900, and the same effects as the fourth embodiment can be attained when the substrate shown in FIG. 4 is used instead of the sapphire substrate 900. The crystal growth method and the conditions relating to the light emitting layer, such as the barrier layer thickness, the well layer thickness, and the impurity concentration of the light emitting layer, are the same as the first embodiment. The relations between the number of well layers constituting the light emitting layer of the super luminescent diode and the light emission intensity are the same as the sixth embodiment.

[0096] (Eighth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that a C impurity of  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  is added to the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer.

[0097] (Ninth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that a Mg impurity of  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  is added to the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer.

[0098] (Tenth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 5-period  $\text{In}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.85}\text{N}_{0.98}\text{P}_{0.02}$  well layer (2 nm) /  $\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  barrier layer (4 nm).

[0099] (Eleventh Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 10-period  $\text{In}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.85}\text{N}_{0.99}\text{As}_{0.01}$  well layer (0.4 nm) / GaN barrier layer (1 nm).

[0100] (Twelfth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 3-period  $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{N}_{0.99}\text{P}_{0.01}$  well layer (6 nm) /  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}_{0.99}\text{As}_{0.01}$  barrier layer (6 nm).

[0101] (Thirteenth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 4-period  $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{N}_{0.99}\text{As}_{0.01}$  well layer (4 nm) /  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}_{0.99}\text{P}_{0.01}$  barrier layer (10 nm).

[0102] (Fourteenth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 2-period

$\text{In}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.92}\text{N}_{0.98}\text{P}_{0.02}$  well layer (18 nm) /  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  barrier layer (20 nm).

[0103] (Fifteenth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 6-period  $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.85}\text{N}_{0.99}\text{As}_{0.01}$  well layer (4 nm) / GaN barrier layer (3 nm).

[0104] (Sixteenth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 4-period  $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.85}\text{N}_{0.98}\text{P}_{0.02}$  well layer (6 nm) /  $\text{In}_{0.03}\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.96}\text{N}_{0.99}\text{P}_{0.01}$  barrier layer (3 nm).

[0105] (Seventeenth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 5-period  $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.89}\text{N}_{0.99}\text{As}_{0.01}$  well layer (4 nm) /  $\text{GaN}_{0.99}\text{As}_{0.01}$  barrier layer (10 nm).

[0106] (Eighteenth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 6-period  $\text{In}_{0.02}\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.98}\text{As}_{0.02}$  well layer (4 nm) / GaN barrier layer (4 nm).

[0107] (Nineteenth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the



third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 3-period  $\text{In}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.94}\text{N}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$  well layer (5 nm) / GaN barrier layer (5 nm).

[0108] (Twentieth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 4-period  $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.77}\text{N}_{0.97}\text{P}_{0.03}$  well layer (4 nm) /  $\text{In}_{0.02}\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.95}\text{N}_{0.98}\text{As}_{0.02}$  barrier layer (8 nm).

[0109] (Twenty-first Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 3-period  $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.75}\text{N}_{0.98}\text{As}_{0.02}$  well layer (15 nm) /  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}_{0.98}\text{As}_{0.02}$  barrier layer (10 nm).

[0110] (Twenty-second Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 3-period  $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.89}\text{N}_{0.94}\text{P}_{0.06}$  well layer (5 nm) /  $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$  barrier layer (5 nm).

[0111] (Twenty-third Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 2-period  $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.87}\text{N}_{0.96}\text{As}_{0.04}$  well layer (6 nm) /  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}_{0.97}\text{P}_{0.03}$

barrier layer (6 nm).

[0112] (Twenty-fourth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 4-period  $\text{In}_{0.35}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.55}\text{N}_{0.98}\text{As}_{0.02}$  well layer (10 nm) /  $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{N}_{0.95}\text{P}_{0.05}$  barrier layer (4 nm).

[0113] (Twenty-fifth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 4-period  $\text{In}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.6}\text{N}_{0.94}\text{P}_{0.06}$  well layer (10 nm) /  $\text{GaN}_{0.95}\text{As}_{0.05}$  barrier layer (15 nm).

[0114] (Twenty-sixth Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 3-period  $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.78}\text{N}_{0.95}\text{As}_{0.05}$  well layer (20 nm) /  $\text{GaN}_{0.9}\text{P}_{0.1}$  barrier layer (20 nm).

[0115] (Twenty-seventh Embodiment)

This embodiment is the same as the first embodiment, the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment, except that the well layer and the barrier layer constituting the light emitting layer are 2-period  $\text{In}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{N}_{0.98}\text{P}_{0.02}$  well layer (5 nm) /  $\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}_{0.95}\text{As}_{0.05}$  barrier layer (5 nm), no shielding layer is used between the light emitting layer and the p-type layer, and an n-type  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  shielding layer is used between the n-type layer and the light emitting layer. Moreover, the same effects as the first embodiment,

the third embodiment, the fourth embodiment, the sixth embodiment, or the seventh embodiment can be substantially achieved by using the n-type  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  shielding layer.